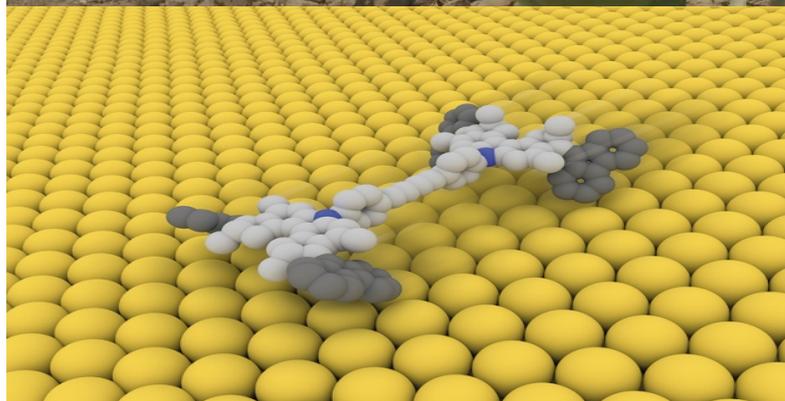


PhytoChem & BioSub Journal

Peer-reviewed research journal on Phytochemistry & Bioactives Substances

ISSN 2170 - 1768



PCBS Journal

Volume 11 N° 1

2017



PhytoChem & BioSub Journal

ISSN 2170 – 1768

Peer-reviewed research journal on Phytochemistry & Bioactives Substances

CAS Source Index (CODEN: PBJHB3)

Editor in Chief

Pr Abdelkrim CHERITI

Phytochemistry & Organic Synthesis Laboratory
08000, Bechar, Algeria

PhytoChem & BioSub Journal (PCBS Journal) is a peer-reviewed research journal published by Phytochemistry & Organic Synthesis Laboratory. The PCBS Journal publishes innovative research papers, reviews, mini-reviews, short communications and technical notes that contribute significantly to further the scientific knowledge related to the field of Phytochemistry & Bioactives Substances (Medicinal Plants, Ethnopharmacology, Pharmacognosy, Phytochemistry, Natural products, Analytical Chemistry, Organic Synthesis, Medicinal Chemistry, Pharmaceutical Chemistry, Biochemistry, Computational Chemistry, Molecular Drug Design, Pharmaceutical Analysis, Pharmacy Practice, Quality Assurance, Microbiology, Bioactivity and Biotechnology of Pharmaceutical Interest). Contributions in all areas at the interface of Chemistry, Pharmacy, Medicine and Biology are welcomed.

Submission of an article to the *PCBS Journal* implies that the work described has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors.

The *PCBS Journal* reserves the right to submit all received manuscripts to *ad hoc* referees, whose names will be kept confidential, and will have the authority to decide on the pertinence for acceptance. Referees may send back manuscripts to Editor-in-Chief, for transmission to the author(s) with suggestions for necessary alterations, which are to be made in order to conform to the standards and editorial rules of the Journal. All manuscripts should be prepared in MS-Word format, and submitted online to **Phytochem07@yahoo.fr**. Upon receipt of paper submission, the Editor sends an E-mail of confirmation to the corresponding author within 1-4 working days. The Editors reserve the right to edit or otherwise alter all contributions, but authors will receive proofs for approval before publication.

Editorial Board

Abou Enein H

Pharm. Med Chem Dept. Research Division,
NRC, Dokki, Giza, Egypt

Allali H.

LASNABIO, Dept. Chemistry,
University of Tlemcen, Algeria

Awad Allah A.

Dept. Chem., Faculty of Science, Islamic
University of Gaza, Gaza, Palestine

Barkani M.

Materials Laboratory, Bedjai University,
Algeria

Benharathe N

Materials Laboratory, USTO university, Oran,
Algeria

Boksha I.

Federal Research Centre for Epidemiology
Microbio., MH, Moscow, Russia

Boukir A.

Lab. Applied Chem., Faculty of Science,
S.M.Ben Abdellah Univ., Fez, Morocco

Boulououar N.

Biochemical Laboratory, Nour E. University, El
Bayadh, Algeria

Daoud K.

GP- Indus.Pharma Laboratory, USTHB, Algiers,
Algeria

El Abed D.

Fine Organic Chemistry laboratory, Es Senia
university, Oran, Algeria

El Omar F.

Applied Chem. Lab., Faculty of Science
Lebanese University, Tripoli, Lebanon

Govender P.

KwaZulu-Natal Univ., School of Life Sci.
Biochem., Durban, South Africa

Gargouri A. F.

Biotechnology center, CBS
Sfax, Tunisia

Gherraf N.

LRNAMS Laboratory, Larbi ben M'hidi,
University, Oum El-Bouaghi, Algeria

Gouasmia A.

Organic Materials Laboratory, faculty of science,
Tebessa University, Algeria

Kajima J.M

COSNA Laboratory, faculty of science, Tlemcen
University, Algeria

Khelil-Oueld Hadj A.

ECOSYS Laboratory, Ouargla, University,
Ouargla, Algeria

Marouf A.

Biochemistry laboratory, Dept of Biology,
Naama University, Algeria

Laouar H

NRV laboratory, Dept. Biology and plant
ecology, F.A. University, Setif-I, Algeria

Oueld Hadj M.D.

ECOSYS Laboratory, Ouargla, University,
Ouargla, Algeria

Roussel C.

Chirosciences, UMR 7313, Stereo-Dyna.
Chiralty, Aix-Marseille Univ., France

Sidiqi S. K.

Bioorganometallic Lab., Dept. chemistry, AMU
University, New Delhi, India

Tabti B.

LASNABIO, Dept. Chemistry, University of
Tlemcen, Algeria

Youcefi M.

LSF laboratory, faculty of sciences, Laghouat
University, Algeria

Afaxantidis J.

Synerlab Développement,
Orléans, France

Allouch A.

Applied Chem. Lab., Faculty of Science Lebanese
University, Tripoli, Lebanon

Badjah A.Y.

Dept. Chem., College of Science,
King Saud Univ., Riyadh, KSA

Belboukhari N.

LMBSC Lab. Bechar university
Algeria

Bennaceur M.

Biochemical Laboratory, Biology faculty, Es Senia
University, Oran, Algeria

Bouchekara M.

Chemistry Laboratory, Science faculty, University of
Mascara, Algeria

Brada M.

Valuation of Natural Substances Lab., Khemis-
Miliana University, Algeria

Dadamoussa B.

Chemistry Laboratory, Ghardai University,
Algeria

Djebar S.

Materials & mineral laboratory, USTHB, Algiers,
Algeria.

Elachouri M.

Lab. Physiology and Ethnopharma...Sci.Fac Med. I
University. Oujda, Morocco

Ermel G.

Rennes University EA 1254, Beaulieu Campus
Rennes, France

Hacini S.

Fine Organic Chemistry laboratory, Es Senia
university, Oran, Algeria

Ghanmi M.

Medicinal plants division, CRF, Agdal
, Rabat, Morocco

Ghezali S.

IAP, Dept Catalysis, Sonatrach, Algiers,
Algeria

Kabouche Z.

LOST Laboratory, faculty of sciences, Constantine
University, Algeria

Kaid-Harche M.

Biotechnology Laboratory, Faculty of biology,
USTO, Oran, Algeria

Lahreche M.B.

LCO laboratory, faculty of Biology, Djelfa
University, Algeria

Meddah B.

Lab. Pharmaco. Toxic. Faculty of medicine and
pharmacy, Med. V Univ. Rabat, Morocco

Mushfik M.

Natural products laboratory, Dept chemistry, AMU
university, New Delhi, India

Rahmouni A.

LMC laboratory, Dept Chemistry, Saida University,
Algeria

Saidi M.

LPSEZA laboratory, Dept Chemistry, Ouargla
University, Algeria

Soltani Y.

BPO Laboratory, Endocrinology team, Dept. Bio.
Physio., USTHB, Algiers, Algeria,

Taleb S.

Materials Chemistry Laboratory
Dept Chem. UDL Univ., SBA, Algeria

Akkal S.

Research Unity: VNRBM Lab. Dept. Chem.,
University of Constantine 1, Algeria

Aouf N.

Lab. Applied Org. Chem. . Dpt. Chem.,
Annaba University, Algeria

Balansard G.

Pharmacognosy Lab., Faculty of pharmacy, Univ.
Aix Marseille II, Marseille, France

Belkhirri A.

Pharmacognosy Laboratory, Faculty of Medicine,
Constantine university, Algeria

Berredjem M.

Lab. Applied Org. Chem. . Dpt. Chem.,
Annaba University, Algeria

Bouklouze A.

Lab. Pharmaco. Toxic. Faculty of medicine and
pharmacy, Med. V Univ. Rabat, Morocco

Bressy C.

iSm2, CNRS UMR6263, Aix-Marseille University,
Marseille, France

Daich A.

URCOM, EA-3221, CNRS FR-3038, UFR Sci.
Tec., Normandie Univ, Le Havre, France

Djebli N.

Pharmacognosy, Api-Phytotherapy Lab.
Mostaganem University, Algeria

El Hatab M.

Natural products Laboratory, Science faculty, Blida
university, Algeria

Esnault M. A.

INRA, UMR 0118 RENN Vegetal Biotechnology
Lab., Rennes, France

Hadj Mahamed M.

BGCMD laboratory, Science Faculty,
Univ. Ouargla, Algérie

Gharabli S.

Chem. Lab., School of App. Med.Sciences,
German Jordanian University, Jordan

Jesus Aizpurua M.

Dept. Organic Chemistry-I, Univ. Basque Country
UPV/EHU, San Sebastian, Spain

Kacimi S.

Materials laboratory, Chemistry dept. Ain
Temouchent University, Algeria

Kessat A.

Analytical Laboratory, Central pharmacy
Rabat, Morocco

Leghseir B.

Phytochemistry laboratory, Faculty of science,
Annaba University, Algeria

Melhaoui A.

LCOMPN-URAC25, Fac. Scie., Mohamed I
University, Oujda, Morocco

Ouahrani M. R.

Faculty of Sciences & Technology, El-Oued
University, Oued Souf, Algeria

Reddy K.H.

Dept. Adv. Res. Center, Narayana Med.College,
Nellore, Andhra Pradesh, India

Salgueiro L.D

Lab. Farmacognosia, Fac. Farmacia, Univ. de
Coimbra, Coimbra, Portugal

Tabcheh M.

Applied Chem. Lab., Faculty of Science Lebanese
University, Tripoli, Lebanon

Villemin D.

LCMT lab., UMR CNRS 6507, ENSICAEN,
Caen, France.

Zyoud A.H.

Dept Chemistry, An-Najah N. University, Nablus,
West Bank, Palestine

Procédés d'extraction des produits bioactifs

Mohammed CHENNI & Douniazad EL ABED

Laboratoire de Chimie Fine, Département de Chimie
Faculté des Sciences Exactes et Appliquées,
Université d'Oran I Ahmed Benbella, BP. 1524, EL M'naouer Oran 31100 Algérie

Received: January 03, 2017; Accepted: March 10, 2017
Corresponding author Email douniazad2000@yahoo.fr
Copyright © 2017-POSJ
DOI:10.163.pcbjsj/2017.11.-1-2

Processes for extracting bioactive products

Abstract *Plants represent an inexhaustible and renewable source of active principles, whose traditional and medical use has been known since ancient times. There are several processes for extracting bioactive natural products from plants. The various conventional extraction techniques, on the one hand, and the innovative ones, on the other hand meeting the criteria of green chemistry and sustainable development, will be described in this bibliographic study.*

Key Words: *Plants, Active principles, Extraction processes, Conventional extractions, Innovative extractions, Green chemistry.*

Résumé. *Les plantes représentent une source inépuisable et renouvelable de principes actifs dont l'usage traditionnel et médical est connu depuis l'Antiquité. Il existe plusieurs procédés pour extraire des produits bioactifs naturels des plantes. Les différentes techniques d'extraction classiques, d'une part, et celles innovantes, d'autre part répondant aux critères de la chimie verte et du développement durable, seront décrites dans cette étude bibliographique.*

Mots-clés. *Plantes, Principes actifs, Procédés d'extraction, Extractions classiques, Extractions innovantes, Chimie verte.*

1. Introduction

De tout temps et à travers les diverses civilisations : grecque, romaine, égyptienne, chinoise, ... et arabe, l'homme a eu recours aux plantes non seulement pour se nourrir, se vêtir, se chauffer, se loger, se parfumer... mais aussi pour entretenir son équilibre, soulager ses maux, prévenir et guérir les maladies qui nuisent à sa santé¹.

En effet, les plantes représentent la principale source de principes actifs dont le rôle et l'utilisation sont très variés. Ainsi, les huiles essentielles (HEs) constituent l'un des principes actifs les plus remarquables par leurs nombreuses propriétés : organoleptiques, odorantes, curatives,...et par leurs multiples et diverses applications dans le secteur industriel².

Avant de décrire les principaux procédés d'obtention des principes actifs et plus particulièrement des HEs, il nous a paru utile et intéressant de présenter, d'abord, une esquisse générale des traits les plus caractéristiques de ces huiles végétales.

2. Généralités sur les huiles essentielles

Les HEs, constituants du métabolisme secondaire des plantes, ne sont pas toujours présentes chez tous les végétaux. Néanmoins, elles existent en grande partie dans le règne végétal et se rencontrent uniquement chez les plantes supérieures. Elles se trouvent en quantité appréciable chez environ 2000 espèces réparties en 60 familles botaniques³.

Nous citerons entre autres : les Composeae (armoise, camomille, pissenlit,...), les Myrtaceae (eucalyptus, girofle,...), les Rutaceae ou Hespéridés (citron, orange,...), les Apiaceae (anis, angélique, carotte, carvi, cerfeuil, persil, coriandre,...), les Lamiaceae (thym, lavande, menthe, patchouli, romarin, basilic,...), et les Conifères (cèdre, cyprès, pin, épicéa, sapin,...)⁴. Elles se localisent dans toutes les parties vivantes de la plante, aussi bien dans les fleurs, les feuilles, les fruits, les tiges que dans les écorces, les graines, les racines, les rhizomes ou le bois.

Elles se forment dans des cellules spécialisées, le plus souvent, regroupées en poches ou en canaux sécréteurs et elles sont ensuite transportées lors de la croissance de la plante dans d'autres parties⁵.

Quant à leur stockage, il se fait dans des cavités qui résultent de la fusion de plusieurs cellules qui sont de structures très variées :

- Poils sécréteurs des Labiaceae situés sur les épidermes inférieurs des feuilles;
- Poches sécrétrices des Rutaceae;
- Canaux sécréteurs des Conifères et d'un grand nombre d'Apiaceae formés par des cellules qui se sont transformées;
- Sacs et tubes huileux obtenus par modification de cellules sécrétrices.

Dans la plupart des cas, ces cellules sécrétrices se situent sur ou à proximité de la surface de la plante ce qui facilite l'émission des essences lorsque la température est élevée.

Les HEs ou essences végétales sont des substances odorantes volatiles de composition assez complexe et plus ou moins modifiées au cours de la préparation. Elles sont généralement liquides d'odeur et de saveur généralement forte, très rarement colorées. Leur densité est le plus souvent inférieure à l'eau. Elles ont un indice de réfraction élevé, et le plus souvent sont douées de pouvoir rotatoire. Elles sont très peu solubles dans l'eau, en revanche, elles sont généralement assez solubles dans les solvants organiques. Elles se différencient des huiles grasses, par leurs propriétés physiques et leur composition, du fait qu'elles se volatilisent à la chaleur et que leurs taches sur le papier sont passagères⁶.

Les HE s'émettent par les plantes sous forme de vapeur ont un impact écologique évident. Elles protègent les cultures en inhibant la multiplication des bactéries et des champignons. Elles empêchent la dessiccation de la plante par évaporation excessive et protègent la plante contre la lumière soit par diminution ou par concentration et maintiennent une certaine humidité autour des plantes des régions arides⁷. Elles protègent les parties reproductives de la plante contre les prédateurs (herbivores, insectes)⁸.

Elles interviennent lors de l'interaction végétal-animal et dans les communications plante-plante⁹. Elles attirent les insectes et favorisent la pollinisation par leurs odeurs caractéristiques¹⁰.

En outre, elles embaument l'atmosphère en exhalant différents parfums; c'est pour cela que beaucoup d'entre-elles sont utilisées en cuisine comme condiments.

Les HEs sont commercialisées et présentent un grand intérêt dans divers secteurs industriels en particulier en pharmacie par leurs propriétés thérapeutiques en tant qu'agents antiseptique, analgésique, antispasmodique, apéritif,...et antidiabétique, en cosmétologie- parfumerie par leurs propriétés odoriférantes,...en agroalimentaire par leurs activités antioxydante et aromatisante, ainsi que dans le domaine de l'aromathérapie (lamasso-kinésithérapie, l'ostéopathie, l'acupuncture, la podologie, la rhumatologie et également dans l'esthétique)¹¹.

Les HEs représentent une source inépuisable de remèdes naturels. Néanmoins, il y a lieu de souligner que l'automédication fréquente et abusive surtout en ce qui concerne le dosage ainsi que le mode d'application interne ou externe par les essences est nocive. Elle engendre des effets secondaires plus ou moins néfastes dans l'organisme (allergies, épilepsie, etc...)¹².

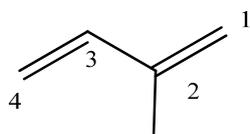
3. Composition chimique des huiles essentielles

La composition chimique des HEs est très complexe d'un double point de vue, à la fois par le nombre élevé de constituants présents et surtout par la diversité considérable de leurs structures. Elle peut varier selon l'organe, l'origine géographique et botanique, la localisation des sites producteurs, les facteurs climatiques, la nature du sol, les pratiques culturelles, le procédé et les conditions d'extraction, ainsi que la conservation (séchage et stockage)¹³.

En effet, les HEs sont un mélange de molécules variées qui appartiennent principalement à deux grands groupes : Les terpénoïdes et les phénylpropanoïdes qui se différencient entre eux par l'origine biogénétique. D'autres substrats, corps en faible proportion, entrent dans la constitution de certaines HEs (acides organiques, esters et autres...)¹¹.

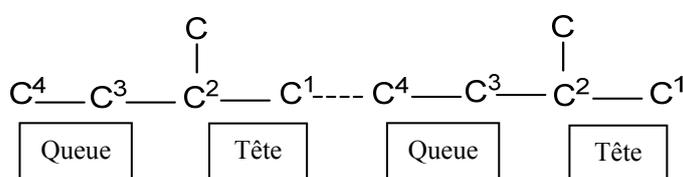
3.1. Terpènes

Les terpènes constituent les principaux composants des HEs. Ce sont des hydrocarbures formés par l'assemblage de deux ou plusieurs unités isopréniques. Ce sont des polymères de l'isoprène de formule brute $(C_5H_8)_n$.



Isoprène (2méthylbuta-1,3-diène)

Ils résultent de la condensation de deux ou plusieurs unités isopréniques. Bien que de structures très diverses, ils ont un caractère commun : ils peuvent être virtuellement déconnectés en unités isopréniques¹⁴.



Ces unités isopréniques se lient entre elles le plus souvent par des liaisons dites régulières de type tête-queue¹⁵; comme ils peuvent se lier par des liaisons dites irrégulières de type artémésyl, santolinyl, lavandulyl et chrysanthémy¹⁶.

Selon le nombre d'unités isopréniques associées, les terpènes sont classés : en héli-(C₅), mono-(C₁₀); sesqui-(C₁₅); di-(C₂₀) ; tri-(C₃₀); tétra-(C₄₀) terpènes et polyterpènes.

Les HEs contiennent particulièrement des monoterpènes, des sesquiterpènes et peu souvent de diterpènes, et sont caractérisées par un point d'ébullition peu élevé ce qui leur confère le nom d'huiles volatiles. Les terpènes sont souvent responsables des odeurs caractéristiques des plantes¹⁷.

Les terpènes sont de structures très diverses. Ils peuvent être acycliques (géraniol, linalol, citronellol,...), monocycliques (menthol, α-terpinéol, thymol,...) ou bicycliques (bornéol, fenchol,...) et contiennent la plupart des fonctions chimiques des matières organiques : alcool, aldéhyde,...et cétone.

A titre indicatif, quelques structures de monoterpènes et de sesquiterpènes sont représentées sur les figures1 et 2.

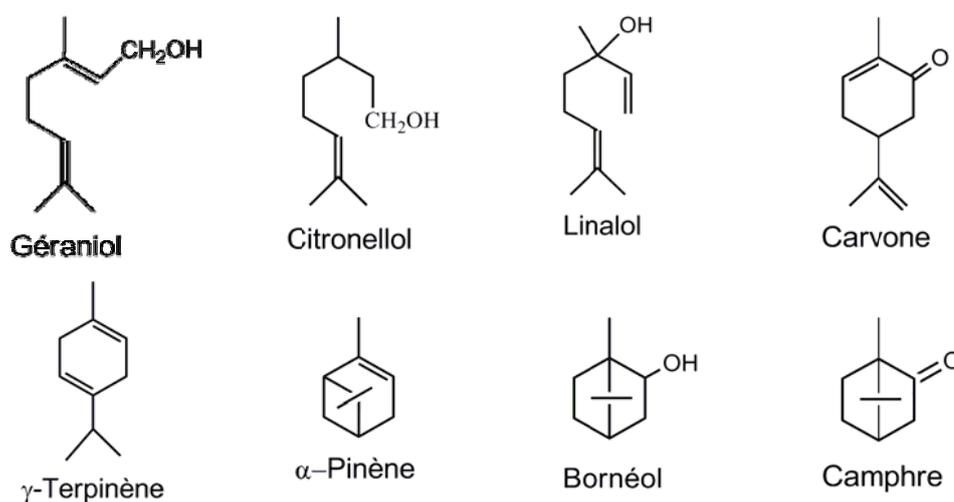


Figure 1 : Monoterpènes acycliques et cycliques rencontrés dans les huiles essentielles.

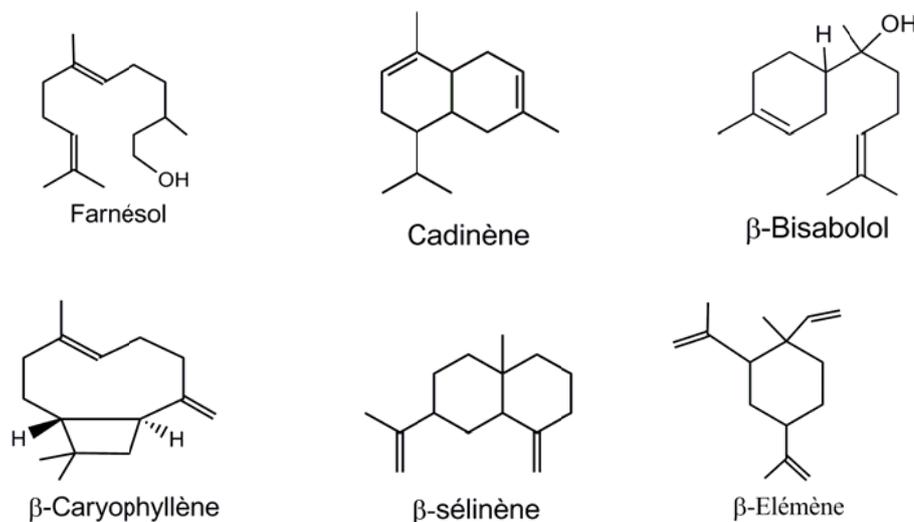


Figure 2 : Sesquiterpènes rencontrés dans les huiles essentielles.

Remarque : Des monoterpènes, à chaîne aliphatique ou cyclique et porteur d'une fonction ester, sont aussi présents dans les essences végétales. L'acétate ou propionate de linalyle, l'acétate de citronellyle, l'acétate de géranyle, l'acétate de menthyle, ou d' α -terpényle, ... en sont des exemples. D'autres sont dotés d'une fonction phénol comme le thymol, le carvacrol, l'eugénol ou le 1,8 cinéole (eucalyptol).

3.2. Composés aromatiques

Les composés aromatiques dérivant du phénylpropane (C_6-C_3) sont moins fréquents que les terpènes dans les HEs et eux aussi peuvent contenir différentes fonctions. Ce sont très souvent des allyles et des propénylphénols. Afin d'illustrer la diversité structurale des dérivés du phénylpropane, nous avons rassemblé dans la figure 3 quelques exemples d'entre eux rencontrés dans les HEs. Cette classe comprend des composés odorants comme la vanilline, l'anéthol, l'eugénol, ... et le méthylchavicol ou estragole. Ils sont fréquemment rencontrés dans les HEs des Apiaceae (anis, fenouil, persil, etc...) et sont caractéristiques de celles de la vanille, de l'estragon, du basilic, ... et du clou de girofle.

Ils se distinguent entre eux par :

- Le nombre et la position des groupements hydroxyle et méthoxy;
- La position de la double liaison de la chaîne latérale, allylique ou propénylique;
- Le degré d'oxydation de la chaîne aliphatique (alcool, aldéhyde, cétone ou acide...).

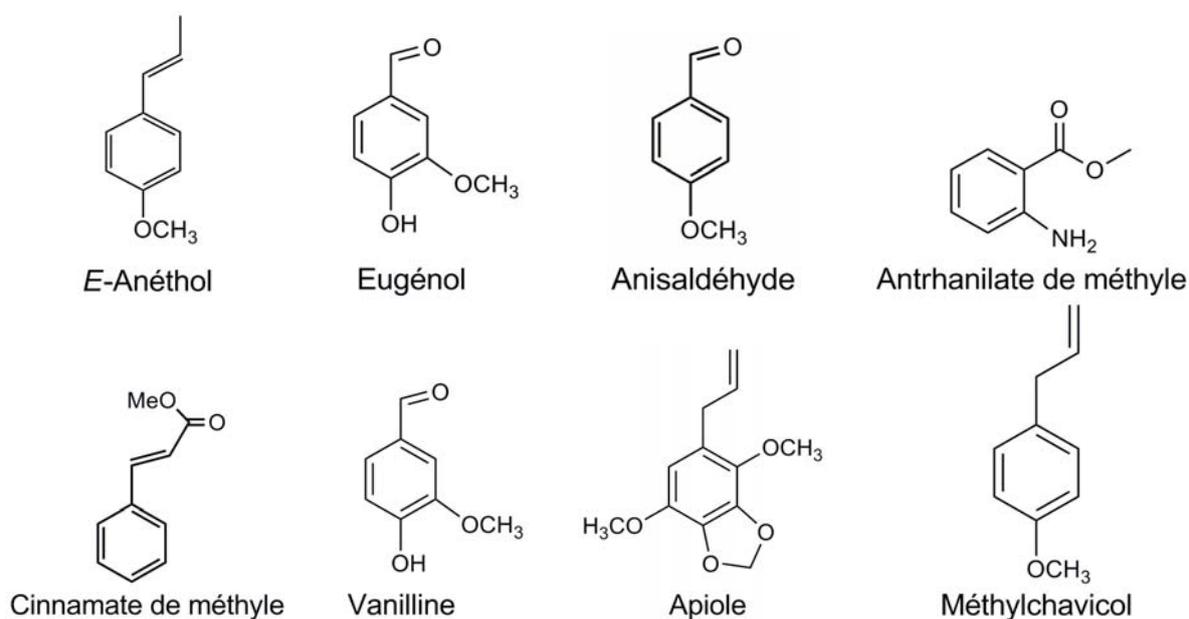


Figure 3 : Phénylpropanoïdes rencontrés dans les huiles essentielles.

3.3. Composés d'origine variée

En général, les composés d'origine variée de faible masse moléculaire, entraînés lors de l'hydro-distillation, sont des hydrocarbures aliphatiques à chaîne linéaire ou ramifiée porteurs de différentes fonctions. A titre indicatif, on peut citer :

- Les acides en C_3 et C_{10} ;
- Les aldéhydes comme l'octanal et le décanal des Citrus;
- Les alcools comme le 1-octène-3-ol de l'essence de la lavande;

- Les esters acycliques présents surtout dans les fruits : acétate de butyle (pomme); acétate d'isoamyle (banane);
- L'heptane et la paraffine dans l'essence de camomille;
- Les composés azotés ou soufrés comme l'isosulfocyanate;
- Les composés issus de la dégradation des terpènes comme les ionones.

3.4. Chémotypes

La composition chimique de l'HE peut au sein d'une même espèce de plante peut présenter des profils chimiques ou chémotypes (chimiotypes) différents. Ce polymorphisme chimique existe chez certaines espèces de plusieurs familles. L'un des exemples le plus démonstratif qu'on peut citer est celui du thym (*Thymus vulgaris*L.). Cette espèce a six (06) chémotypes différents. Cette différence est due à la nature du monoterpène majoritaire qui peut être soit le géraniol, le linalol, l' α -terpinéol, le 4-thuyanol, le carvacrol ou le thymol¹⁸.

4. Biosynthèse des constituants des huiles essentielles

La biosynthèse des constituants des HEs au sein du végétal emprunte deux voies utilisant comme intermédiaires :

- L'acide mévalonique pour les terpénoïdes¹⁹;
- L'acide shikimique pour les phénylpropanoïdes²⁰.

4.1. Biosynthèse des terpènes

L'unité de base de la biosynthèse des terpènes est en réalité l'*isopentényl-diphosphate* (pyrophosphate d'*isopentén-3yle*) : **PPI₃** et son isomère le *diméthylallyl-diphosphate* (pyrophosphate de *diméthylallyle*) : **PPI₂**.

Deux voies de biosynthèse conduisent à ces unités de base à 5 atomes de carbone :

- La voie de l'acide mévalonique (**MVA**);
- La voie du méthylérythritol phosphate (**MEP**)

La voie mévalonique est la plus connue. Il existe, en particulier, chez certaines bactéries et plantes une voie dite «non mévalonique».

La première est la *voie du mévalonate*. Elle prend son origine au niveau de l'acétyl coenzyme A (CH₃COSCoA) (Figure4), produit de la glycolyse (catabolisme des sucres).

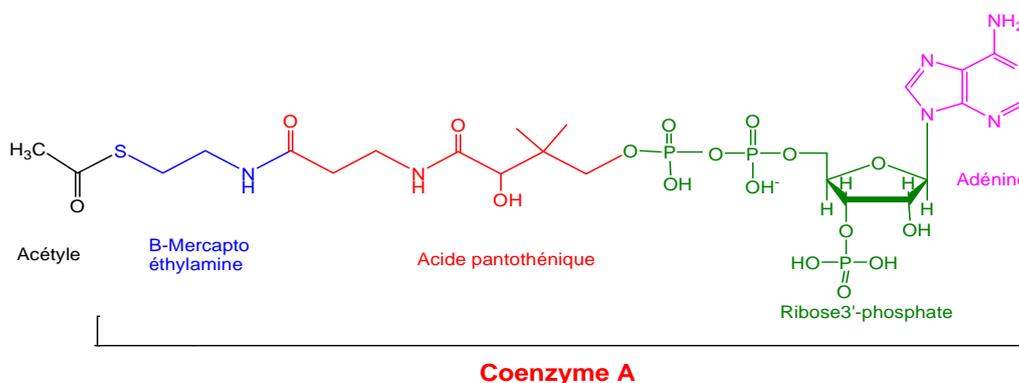
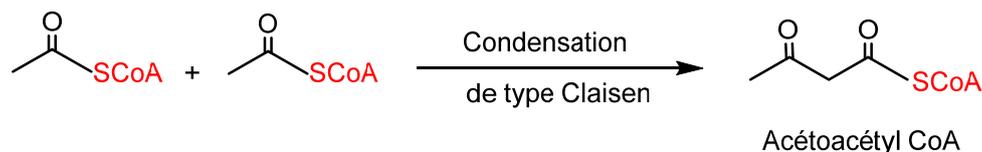


Figure 4 :Structure de l'acétylCoenzyme A.

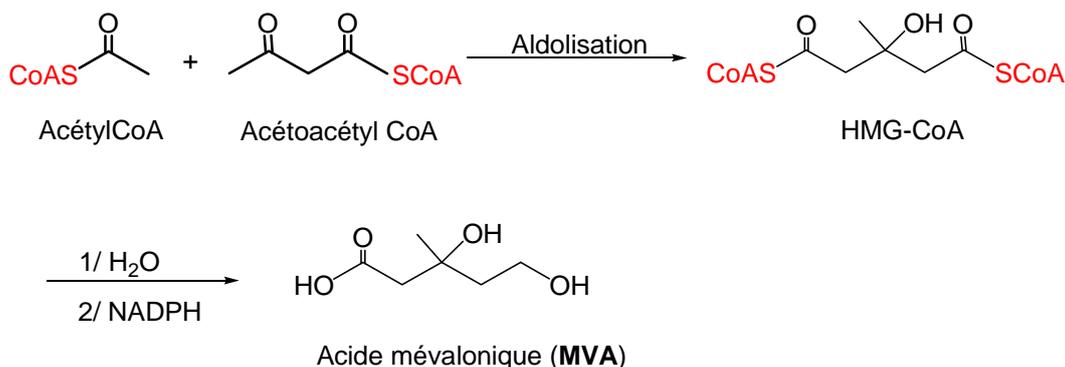
L'étude du mécanisme réactionnel régissant la biosynthèse des terpènes, a montré l'existence de plusieurs étapes :

La première étape débute par la condensation de trois unités d'acétylCoA, et passe par un composé en C₆ (le mévalonate) et conduit au **PPI₃**.

Pour cette voie principale, la première étape est une condensation de type Claisen entre deux molécules d'acétylCoA pour conduire à l'acétoacétylCoA.

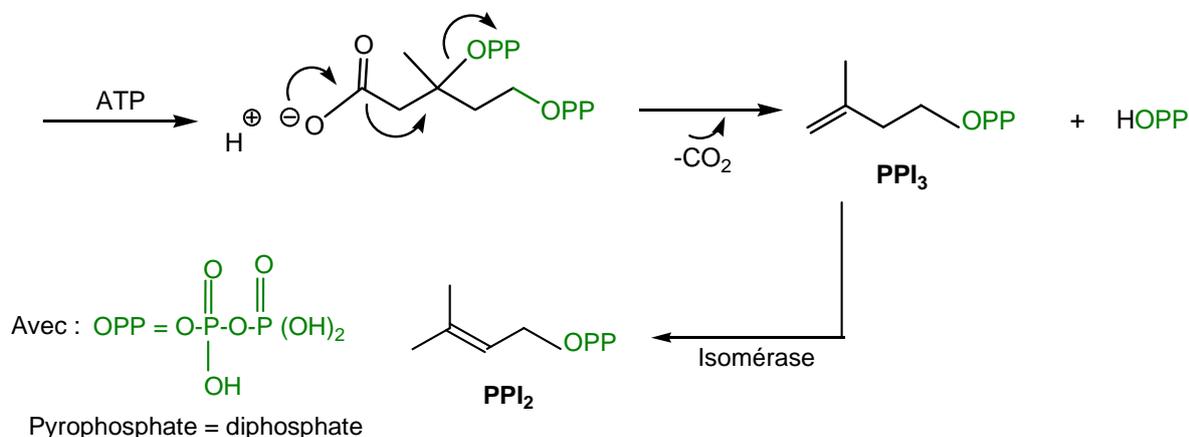


La deuxième étape est une réaction d'aldolisation entre une troisième molécule d'acétylCoA et l'acétoacétylCoA. Après hydrolyse et réduction par le NADPH (Nicotine Adénine Dinucléotide Phosphate), l'acide mévalonique se forme.

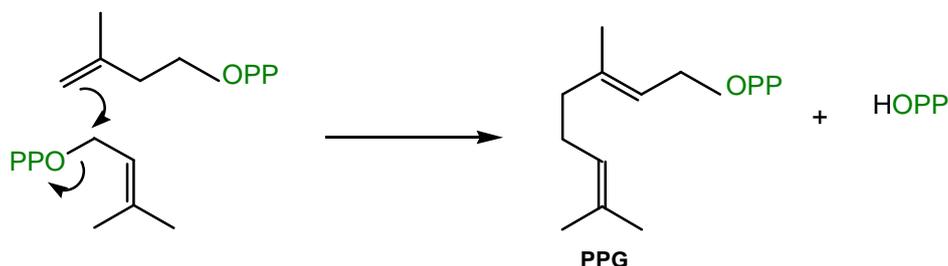


Après pyrophosphorylation par l'ATP (Adénosine triphosphate), la déshydratation et la décarboxylation de l'acide mévalonique (**MVA**) par une élimination concertée, permettent d'aboutir aux deux intermédiaires en C₅, bio-précurseurs des terpènes :

- Le pyrophosphate d'isopentén-3-yle (**PPI₃**) en équilibre, par simple transfert de proton, avec le pyrophosphate de diméthylallyle (**PPI₂**).



Les deux intermédiaires en C5 réagissent entre eux pour conduire au pyrophosphate de géranyle (PPG) point de départ de tous les monoterpénoïdes :



La condensation suivant le même principe d'une autre unité de PPI_3 sur le pyrophosphate de géranyle donne le pyrophosphate de farnésyle, précurseur de tous les sesquiterpènes. Selon ce processus, les diterpènes, triterpènes (squalène) ainsi que les tétraterpènes sont obtenus. La figure 5 montre le schéma indiquant les différentes étapes de la biosynthèse des terpénoïdes.

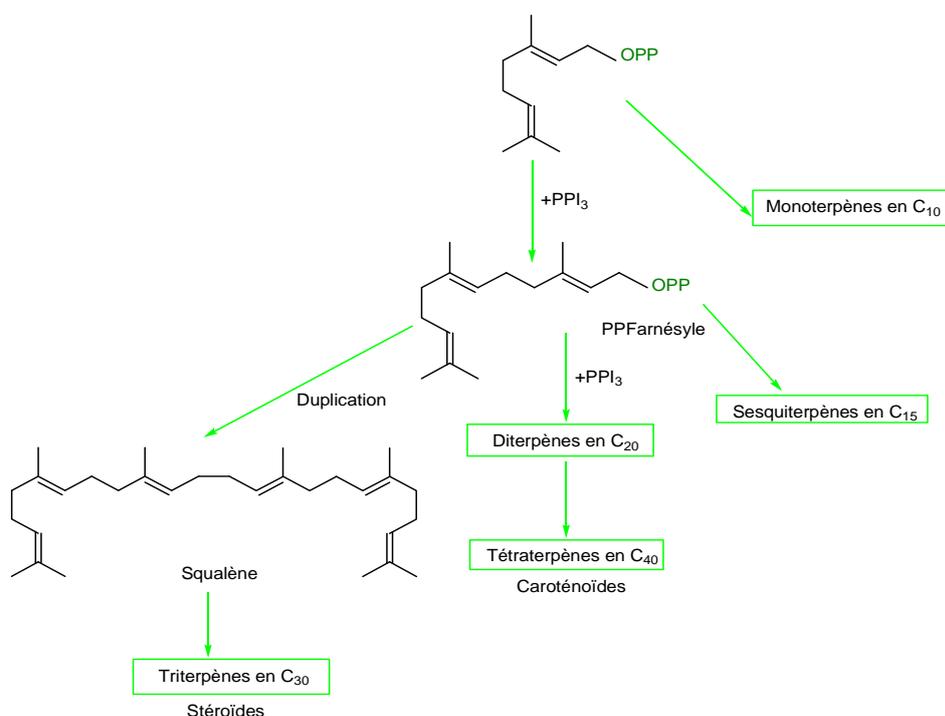


Figure 5 : Schéma général de la biosynthèse des terpènes par la voie de l'acide mévalonique

La seconde voie, voie du méthylérythritol phosphate (MEP) ou encore nommée *voie non mévalonique*, est spécifique aux végétaux et se fait au niveau des plastes. Elle commence par la condensation d'une unité pyruvate (C₃) avec une unité de glycéraldéhyde 3-phosphate (C₃) et conduit au *méthylérythritol phosphate*, un composé intermédiaire en C₅.

Plusieurs étapes enzymatiques conduisent ensuite à la synthèse de **PPI₃**. Cette voie n'a été mise en évidence qu'à la fin des années 90, mais elle s'est rapidement avérée être la voie majoritaire pour la biosynthèse de la majeure partie des terpènes (Figure 6)

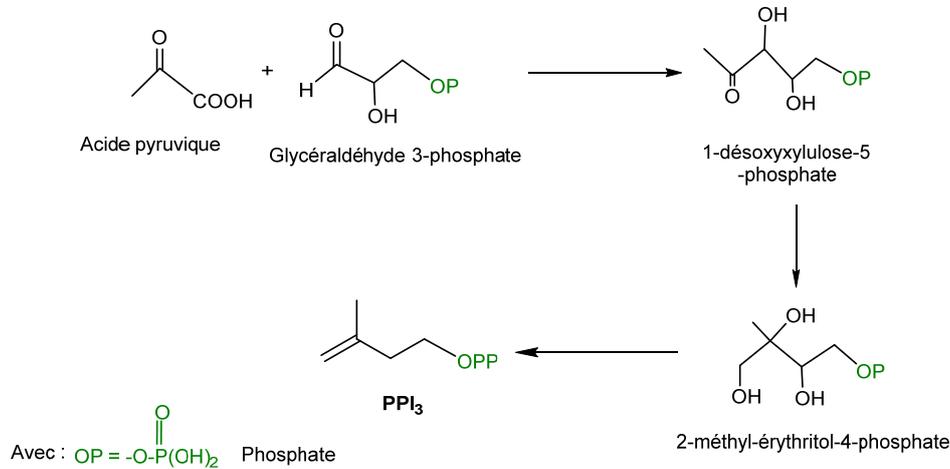


Figure 6 : Schéma général de la biosynthèse des terpènes par la voie du méthylérythritol phosphate.

4.2. Biosynthèse des phénylpropanoïdes

La biosynthèse des dérivés du phénylpropane se fait par l'intermédiaire de *l'acide shikimique* qui représente le principal mode d'accumulation des phénols dans les plantes. Cette voie fait intervenir une série de réactions et représente le chemin biosynthétique des acides aminés aromatiques (phénylalanine, tryptophane, ... tyrosine).

L'acide shikimique est obtenu par condensation de l'acide pyruvique activé par phosphorylation sur un sucre phosphorylé. L'addition d'une deuxième molécule d'acide pyruvique activé fournit l'acide préphénique qui par déshydratation et décarboxylation donne l'acide phénylpyruvique. Cet acide aromatique se transforme en phénylalanine, acide aminé aromatique, qui est à l'origine du métabolisme des composés aromatiques. La figure 7 résume les principales étapes de la biosynthèse de l'acide cinnamique par cette voie métabolique²¹.

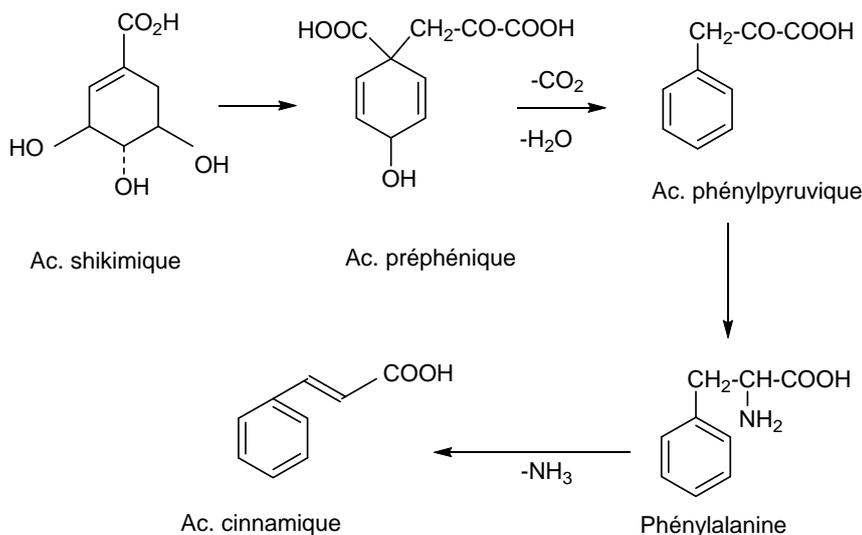


Figure 7 : Exemple de la biosynthèse d'un dérivé du phénylpropane : l'acide cinnamique.

5. Procédés d'extraction des produits bioactifs

Il existe plusieurs procédés pour extraire les produits bioactifs en autres les HES du corps du végétal. Cela va de la distillation à la vapeur d'eau à l'extraction par les solvants organiques (racines, feuilles, tiges,...) en passant par la simple expression (fruits) et l'enfleurage (fleurs). Le choix de la technique dépend de la localisation histologique de l'essence dans le végétal et de son utilisation dans les diverses industries.

Le rendement d'extraction d'une HE est de l'ordre de 1% par rapport à la masse du végétal, à l'exception du clou de girofle où il est supérieur à 15% ou la badiane de Chine qui renferme 5% d'essence²².

5.1. Techniques d'extraction conventionnelles

L'extraction des produits bioactifs, ainsi que les HES peut être réalisée au moyen de nombreux et divers procédés classiques (Figure 8), basés sur des techniques anciennes :

- *Entraînement à la vapeur d'eau;*
- *Hydro-distillation;*
- *Expression;*
- *Enfleurage ;...*

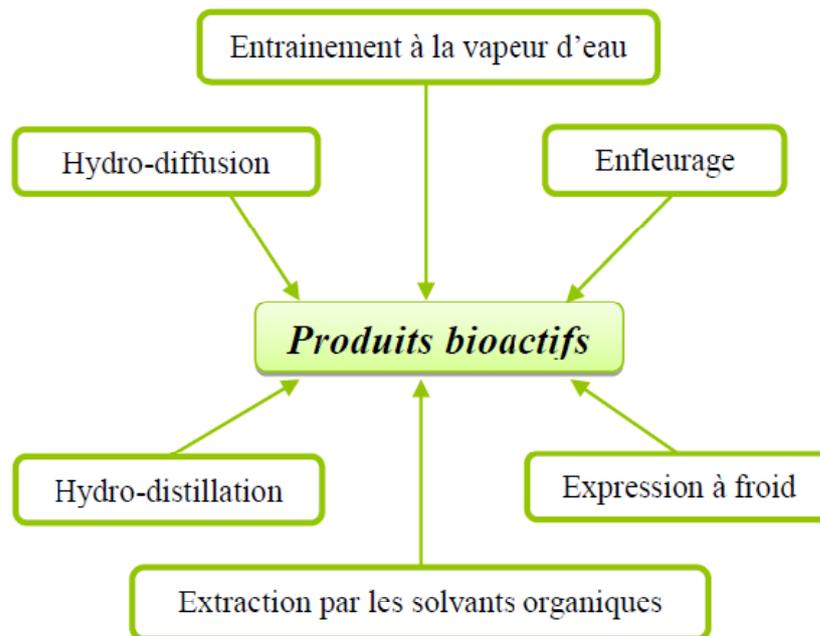


Figure 8 : Procédés d'extraction conventionnels des produits bioactifs

5.1.1. Entraînement à la vapeur d'eau

L'entraînement à la vapeur d'eau est l'un des procédés d'extraction les plus anciens pour l'obtention des HES. Dans ce système d'extraction, le matériel végétal est soumis à l'action d'un courant de vapeur ascendant ou descendant sans macération préalable. Cette technique ne met pas en contact direct l'eau et la matière végétale, elle est basée sur le fait que la plupart des composés odorants volatils contenus dans les végétaux sont entraînés par la vapeur d'eau. Le plus souvent, la vapeur d'eau fournie par une chaudière traverse la matière végétale située au-dessus d'une grille perforée (Figure 9).

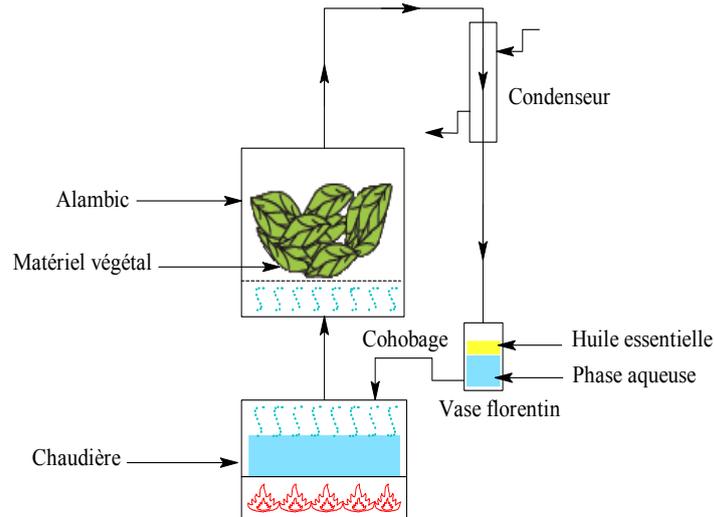


Figure9 : Schéma de montage de l'entraînement à la vapeur d'eau.

Durant le passage de la vapeur à travers la matière végétale, l'HE est vaporisée sous l'action de la chaleur pour former un mélange « eau-HE ». Le mélange est ensuite conduit vers le condenseur et l'essencier (vase de décantation pour les HEs) avant d'être séparé en une phase aqueuse et une phase organique (HE). L'absence de contact direct entre l'eau et la matière végétale, puis entre l'eau et les molécules aromatiques évite certains phénomènes d'hydrolyse ou de dégradation pouvant nuire à la qualité de l'huile^{23,24}.

5.1.2. Hydro-diffusion

L'hydro-diffusion est une variante de l'entraînement à la vapeur (Figure 10). Dans le cas de l'hydro-diffusion, le courant de vapeur n'est pas ascendant mais descendant. Le principe de cette méthode réside dans l'utilisation de la pesanteur pour dégager et condenser le mélange « vapeur d'eau-HE » dispersé dans la matière végétale. Comme pour l'entraînement à la vapeur d'eau, l'hydro-diffusion présente l'avantage de ne pas mettre en contact direct l'eau et la matière végétale. De plus, l'hydro-diffusion permet une économie d'énergie due à la réduction de la durée de la distillation et donc à la réduction de la consommation de vapeur²⁵.

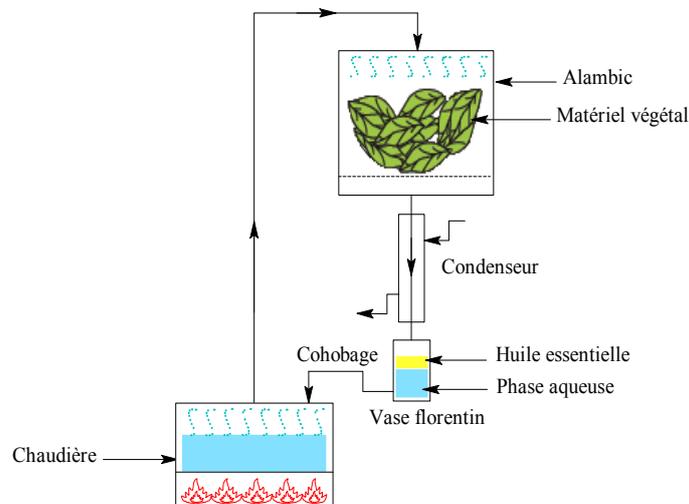


Figure10 : Schéma du dispositif de l'hydro-diffusion.

5.1.3. Hydro-distillation "HD"

L'hydro-distillation est l'une des méthodes les plus préconisées pour l'extraction des HE à partir des épices sèches. Son principe consiste à immerger la matière végétale directement dans un réacteur rempli d'eau placé sur une source de chaleur (Figure 11).

L'ensemble est ensuite porté à ébullition sous une 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 azéotropique. Ce mélange constitué d'eau et d'HE est ensuite refroidi et condensé dans un essencier ou vase florentin. Une fois condensé, eau et molécules aromatiques, du fait de leurs différences de densité, se séparent en une phase aqueuse et une phase organique contenant l'HE. La distillation peut s'effectuer avec ou sans cohobage (recyclage de l'eau de distillation à l'aide d'un siphon) des eaux aromatiques obtenues lors de la décantation²⁴.

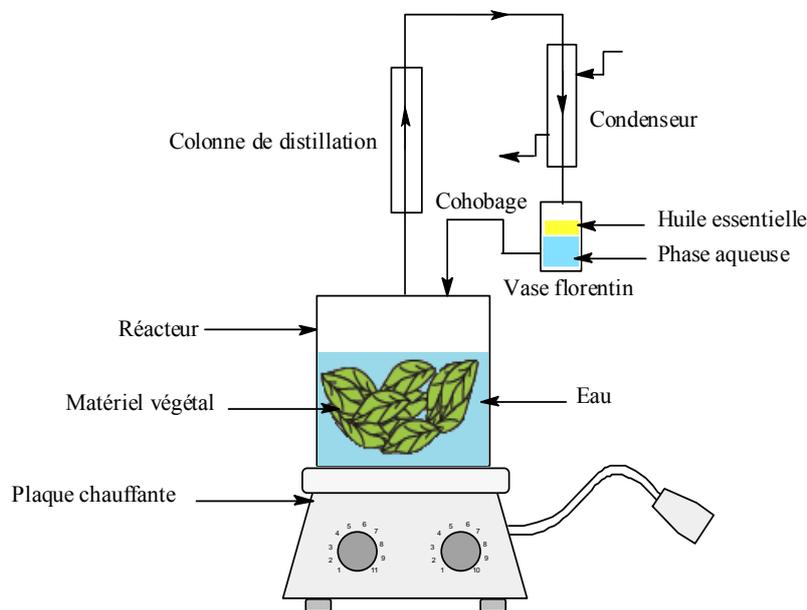


Figure 11 : Schéma de montage de l'hydro-distillation.

5.1.4. Extraction par les solvants organiques

La technique d'extraction « classique » par solvant a été mise en œuvre pour les matières végétales fragiles telles que les fleurs, qui ne tolèrent pas la chaleur de distillation à la vapeur. Son principe consiste à mélanger le solvant avec la matière végétale dans un soxhlet, ensuite chauffer le mélange. Par la suite, le filtrat est concentré par évaporation du solvant.

Le concentrat est une résine (résinoïde), ou concrète (une combinaison de cire et d'HE). Cette concrète pourra être par la suite mélangée avec de l'alcool absolu pour extraire l'huile, et distillée ainsi, à des températures basses.

Une fois distillée, l'huile aromatique est récupérée après évaporation de l'alcool. Cette technique présente toutefois des inconvénients qu'il est important de signaler. En effet, l'intervention des solvants organiques peut entraîner des risques de contamination par des impuretés parfois difficile à éliminer. Pour cela, le choix du solvant d'extraction s'avère très délicat, il devrait posséder une certaine stabilité, une faible température d'ébullition afin de faciliter son élimination, et il ne devra pas réagir chimiquement avec l'extrait. Parmi les solvants qui peuvent être utilisés pour l'extraction, nous pouvons citer : l'acétone, l'hexane, l'éther de pétrole, le méthanol ou l'éthanol²⁵.

5.1.5. Expression à froid

L'expression à froid est une extraction sans chauffage réservée aux fruits d'hespéridés ou d'agrumes (Figure 12).

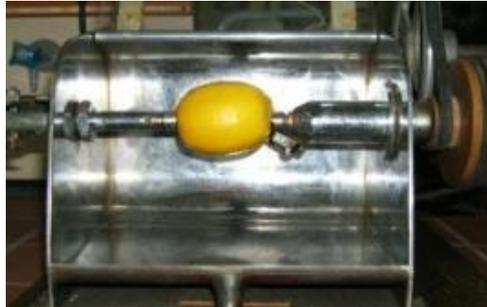


Figure 12 : Photo du dispositif de l'expression à froid.

Le principe de ce procédé mécanique est basé sur la rupture des péricarpes riches en cellules sécrétrices. L'HE ainsi libérée est entraînée par un flux d'eau. Une émulsion constituée d'eau et d'essence se forme. L'essence est alors isolée par décantation ou centrifugation²⁶.

5.1.6. Enfleurage

L'enfleurage est l'un des plus anciens procédés. Il est basé sur l'affinité des parfums pour les graisses. Dans ce système d'extraction, on distingue deux méthodes selon la résistance de la plante à la chaleur : l'enfleurage à froid et l'enfleurage à chaud^{27,28}.

L'enfleurage à froid permet de traiter les fleurs les plus délicates (comme le jasmin ou la tubéreuse). Pratiquement, on dépose manuellement et délicatement les pétales de fleurs une à une sur des plaques de verre enduites d'une mince couche de graisse inodore. Puis, on superpose ces plaques sur des châssis de bois. Les substances volatiles diffusent et sont absorbées par la couche de graisse. Au bout de quelques jours, la graisse est saturée en essence végétale (Figure 13).

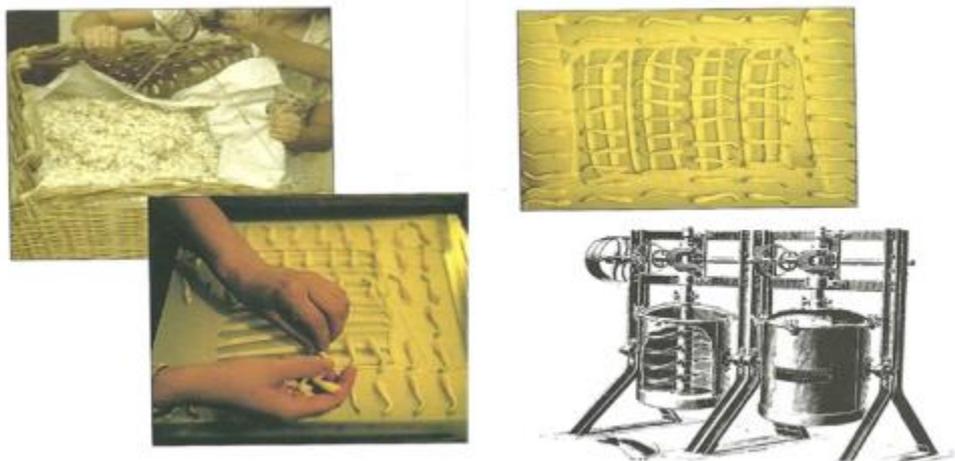


Figure 13 : Photos du dispositif de l'enfleurage à froid²⁷.

On renouvelle périodiquement les fleurs 10 à 15 fois jusqu'à saturation du corps gras (2kg de fleurs pour 1 kg de graisse). Une fois la graisse parfumée recueillie, on la fond au bain-marie, on la décante et on la filtre. Après refroidissement on obtient une pommade florale qui restitue fidèlement l'odeur de la fleur et qui est ensuite épuisée à l'alcool.

L'enfleurage à chaud consiste à faire infuser les fleurs les moins fragiles (telles que la rose de Mai, la cassie, la violette ou la fleur d'oranger) dans des graisses ou des huiles inodores préalablement chauffées au bain-marie.

Ce procédé est pratiquement en voie de disparition en raison de son coût élevé et de la nécessité d'une main d'œuvre importante.

5.2. Techniques d'extraction innovantes

Les techniques traditionnelles d'extraction ont certes démontré leur efficacité mais aussi leurs limites en termes de productivité, de rentabilité et de qualité des extraits. En effet, la perte de certains constituants, la dégradation de certains composés insaturés par effet thermique, ainsi que la présence de résidus de solvants organiques plus ou moins toxiques peuvent être engendrés par ces techniques d'extraction.

Pour pallier à ces inconvénients, de nouvelles techniques respectant le concept et les principes d'extraction verte se sont développées, ces dernières années, offrant ainsi de nombreux avantages (réduction du temps d'extraction sans altérer la composition des extraits, diminution de la consommation d'énergie, utilisation de petite quantité de solvant ou absence de solvant,...).

Parmi ces procédés récents, basés sur des techniques nouvelles (Figure 14), nous pouvons citer :

- *L'extraction assistée par ultrasons;*
- *L'extraction par fluide supercritique;*
- *L'extraction par détente instantanée contrôlée;*
- *La turbo hydro-distillation;*
- *L'extraction assistée par micro-ondes associée avec différentes techniques classiques (hydro-distillation, extraction sans solvant, extraction par solvant et extraction par hydro-diffusion et gravité).*

A noter que d'autres techniques d'extraction des HEs ont été développées comme par exemple : Entraînement à l'air assisté par micro-ondes « *Compressed Air Microwave Distillation (CAMD)* », Entraînement à la vapeur assisté sous micro-ondes « *Microwave Steam Distillation (MSD)* », Hydro-distillation par micro-ondes sous vide pulsé « *Vacuum Microwave Hydrodistillation (VMHD)* », Vapo-diffusion Assistée par Micro-ondes « *Microwave Steam Diffusion (MSDf)* », Extraction sans solvant améliorée assistée par micro-ondes « *Improved Solvent Free Microwave Extraction (Improved SFME)* »²⁹,...

5.2.1. Turbo hydro-distillation "THD"

La turbo hydro-distillation ou THD est un procédé d'hydro-distillation accéléré en discontinu. Son principe consiste à immerger la matière végétale dans un alambic et ensuite l'ensemble est porté continuellement à ébullition sous pression atmosphérique et agité avec un agitateur en acier inoxydable. Cette technique représente une alternative aux hydro-distillations de longue durée ou en surpression (Figure 15).

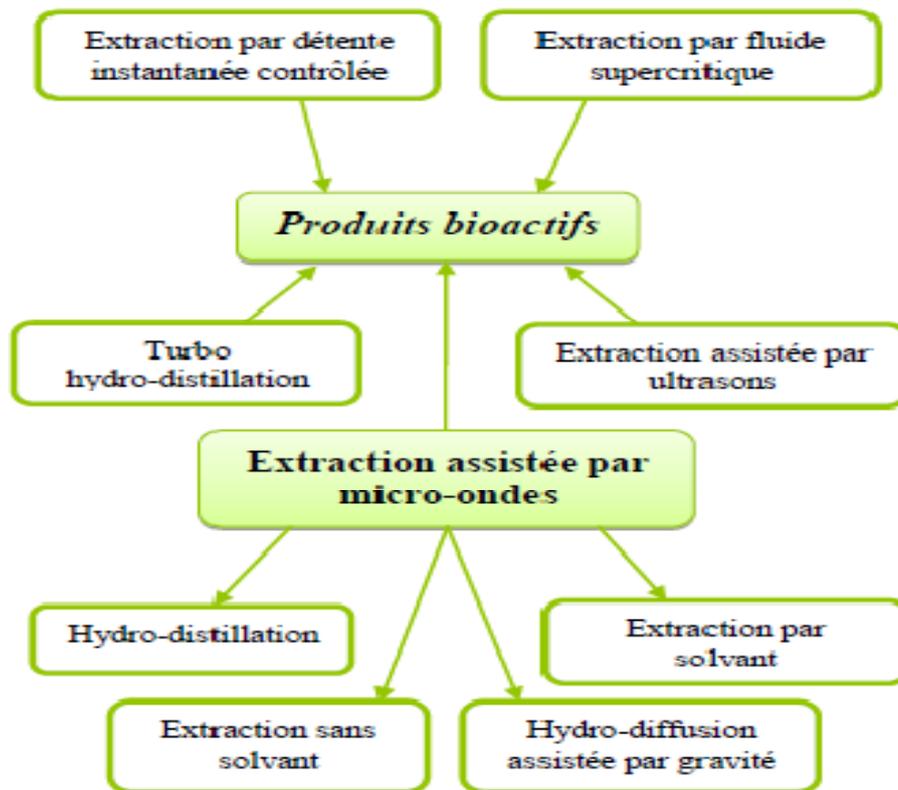


Figure 14 : Procédés d'extraction récents des produits bioactifs

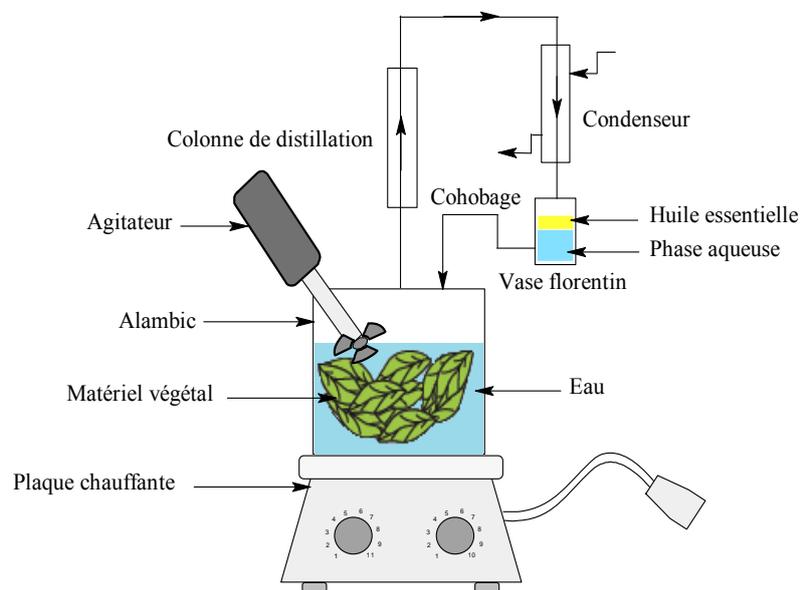


Figure15 : Schéma du procédé de la Turbo Hydro-distillation.

L'alambic contenant lamatière végétale est équipé d'un robot agitateur qui permet d'une part, la dilacération des matièresvégétales, d'autre part, une agitation turbulente, d'où un meilleur coefficient de transfertthermique et une augmentation de la surface de vaporisation. Outre le

recyclage des eaux de condensation, ce procédé permet la récupération des fractions les plus volatiles grâce à un système de condensation secondaire²³.

5.2.2. Extraction par fluide supercritique

Les fluides supercritiques ont été considérés comme un moyen alternatif pour l'extraction des HEs. Le dioxyde de carbone (CO_2) est le fluide supercritique le plus couramment utilisé du fait de ses conditions critiques modérées. Dans des conditions de haute pression et à température supérieure à 31°C , le CO_2 se trouve dans un état dit «supercritique», intermédiaire entre le gaz et le liquide. Dans cet état, le CO_2 présente la particularité d'extraire les molécules aromatiques à partir de la matière première.

L'avantage de cette méthode est la possibilité d'éliminer et de recycler le solvant par simple compression-détente. Son principe consiste à charger la matière végétale dans l'extracteur, puis le CO_2 introduit sous pression est réfrigéré^{25,28}. La figure 16 illustre le schéma de ce procédé.

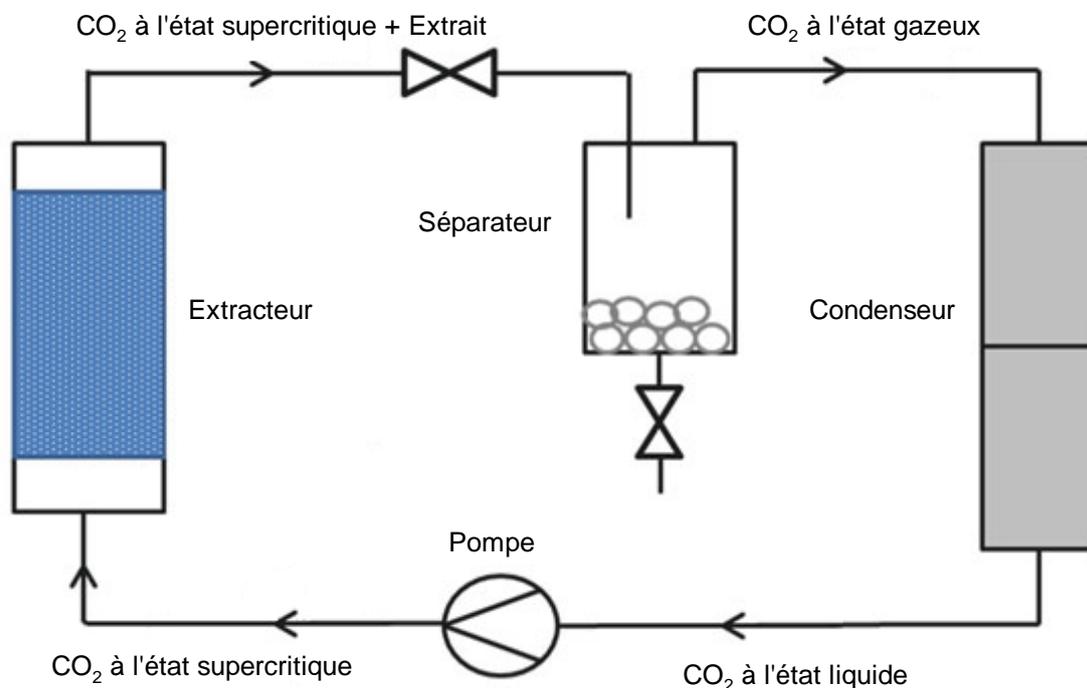


Figure 16 : Schéma du procédé de l'extraction par CO_2 supercritique²⁹.

La pression y étant réduite, le CO_2 reprend sa forme gazeuse pour être conduit vers un séparateur où il sera séparé en extrait et en solvant. Après évaporation du solvant, l'extrait est décanté pour obtenir l'absolu. Le dioxyde de carbone, quant à lui, est récupéré dans un condensateur et recyclé pour de nouvelles opérations.

5.2.3. Extraction par détente instantanée contrôlée "DIC"

Le procédé détente instantanée contrôlée (DIC) est une technique d'extraction-séparation directe basée sur la thermodynamique de l'instantanéité et des processus d'auto-vaporisation couplée à l'évolution hydro-thermo-mécanique de nombreux polymères à usages alimentaire, cosmétique et pharmaceutique³⁰. Cette méthode d'extraction permet d'extraire les composés volatils par évaporation pendant une courte durée sous haute température (180°C) et haute pression (10 bars) suivi d'une auto-vaporisation de structures végétales résultant de multi-

cycles de chute de pression instantanée. Ce procédé sans solvant présente une amélioration significative dans l'efficacité ou la consommation d'énergie et un temps de chauffage très court dans chaque cycle DIC limitant la dégradation thermique.

En outre, la DIC permet d'obtenir des HES avec des rendements plus élevés et une qualité supérieure à celle des procédés classiques²³. La figure 17 représente l'appareillage de ce procédé.



Figure 17 : Appareillage du procédé de l'extraction par DIC³¹.

5.2.4. Extraction assistée par ultrasons

L'extraction assistée par ultrasons est une technologie émergente qui a été mise au point dans le but d'améliorer l'efficacité et le rendement d'extraction, et de réduire le temps et la consommation d'énergie durant l'extraction.

Son principe consiste à immerger la matière végétale dans l'eau ou dans le solvant, et en même temps elle est soumise à l'action des ultrasons³². Pendant la sonication, les ondes sonores (20 kHz à 10 MHz) utilisées induisent des vibrations mécaniques agissant comme un piston dans la surface du milieu, et conduisent au phénomène de cavitation à travers une succession de phases d'expansion et de compression. L'implosion des bulles de cavitation générées donne lieu à des micro-jets pour détruire les glandes sécrétrices des HES afin de faciliter le transfert de masse et la libération de l'HE (Figure 18).

Cet effet de cavitation est fortement dépendant des paramètres de fonctionnement (fréquence ultrasonique, intensité, température et temps de traitement, etc...) qui sont importants pour un fonctionnement effectif des sono-réacteurs.

En plus de l'amélioration du rendement, l'extraction assistée par ultrasons fournit des HES de très haute qualité avec moins de dégradation thermique. L'extraction par ultrasons peut être couplée ou associée avec d'autres techniques d'extraction telles que l'énergie des micro-ondes, l'extraction par fluide supercritique, ou par des méthodes classiques telle que l'extraction au Soxhlet^{23,30}.

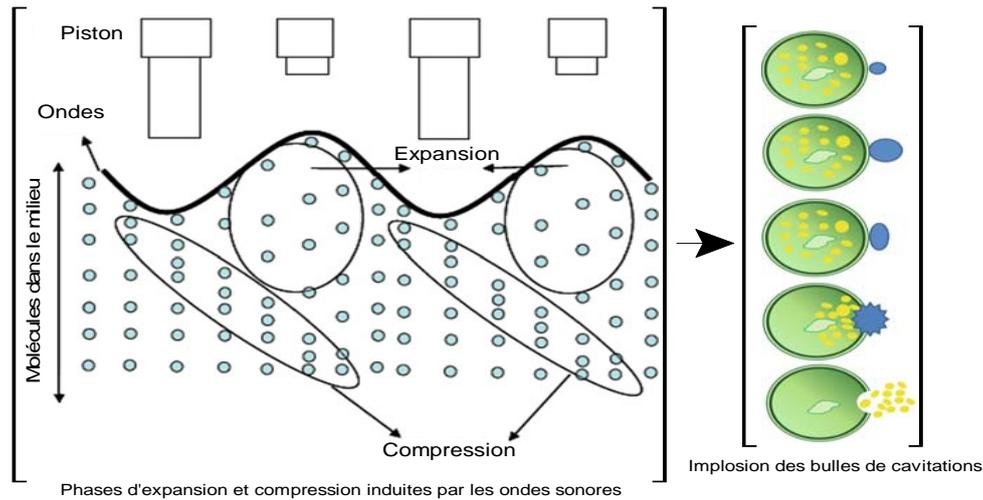


Figure I.18 :Schéma démonstratif de la cavitation ultrasonore³⁰.

5.2.5. Extraction assistée par micro-ondes

Les micro-ondes sont une source de chaleur sans contact qui permet d'obtenir un chauffage plus efficace et plus sélective. Avec l'aide de micro-ondes, la distillation peut maintenant être achevée en quelques minutes au lieu des heures avec divers avantages qui sont en conformité avec la chimie verte et les principes d'extraction.

Dans ce procédé, les matières végétales sont extraites dans un réacteur micro-ondes avec ou sans solvants organiques ou dans l'eau, dans des conditions différentes selon le protocole expérimental.

Principes des micro-ondes

Les radiations micro-ondes utilisent un champ électromagnétique à une fréquence spécifique allant de 300 MHz à 300 GHz. Les fréquences des micro-ondes se situent sur le spectre électromagnétique entre les infrarouges et les ondes radio, avec des longueurs d'ondes comprises entre 1 mm et 1 m (Figure 19).

Cependant, seules quelques fréquences sont autorisées pour des utilisations industrielles, scientifiques et médicales afin d'éviter toutes interférences avec les radiocommunications et les radars, et en général 0,915 et 2,45 GHz ($\lambda = 12,2$ cm) sont les plus utilisés dans le monde entier³³.

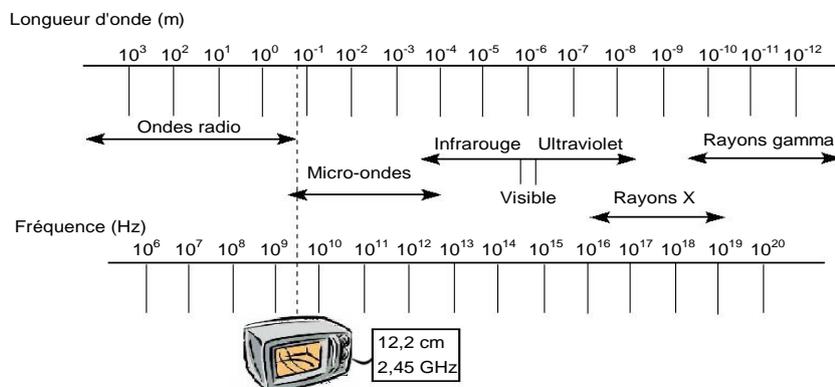


Figure 19: Spectre électromagnétique.

Les principes de base de l'extraction par micro-ondes sont différents de ceux des méthodes classiques (solide-liquide ou extraction simple), parce que l'extraction se produit à la suite de changement dans la structure cellulaire provoquée par les ondes électromagnétiques.

Dans l'extraction par micro-ondes, l'accélération des procédés et l'élévation du rendement d'extraction peuvent être le résultat d'une combinaison synergique de deux phénomènes de transfert : transfert de chaleur et de masse qui se propagent dans la même direction, de l'intérieur vers l'extérieur.

D'autre part, dans l'extraction classique, le transfert de masse s'effectue de l'intérieur vers l'extérieur, bien que le transfert de chaleur se transmette de l'extérieur vers l'intérieur du substrat (Figure 20).

Par ailleurs, bien que dans l'extraction conventionnelle, la chaleur est transférée du fluide de chauffage à l'intérieur de l'échantillon, dans l'extraction par micro-ondes la chaleur est dissipée de façon volumétrique à l'intérieur du milieu irradié^{34,35}.

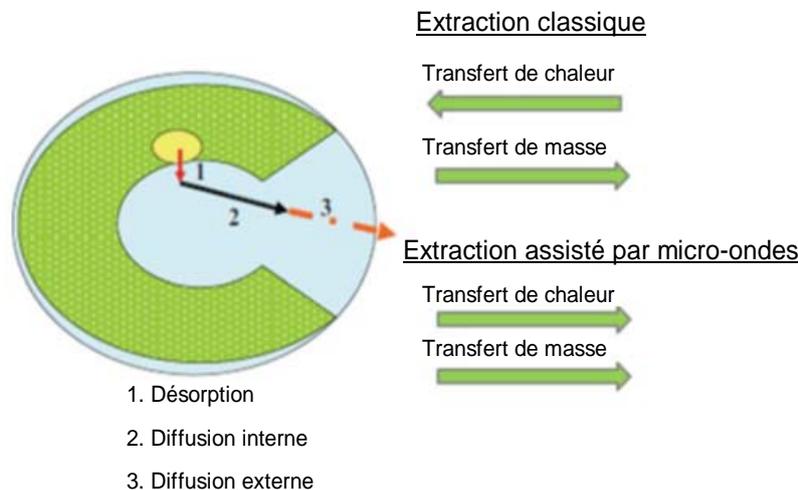


Figure 20: Mécanismes de base de transfert de chaleur et de masse dans l'extraction classique et par micro-ondes des produits naturels.

Dans le procédé de chauffage par micro-ondes, le transfert d'énergie se produit par deux mécanismes: la conduction ionique et la rotation dipolaire à travers des inversions de dipôles et de déplacement d'ions chargés présents dans le soluté et le solvant.

Dans de nombreuses applications, ces deux mécanismes se produisent simultanément. La conduction ionique est la migration électrophorétique des ions lorsqu'un champ électromagnétique est appliqué, et la résistance de la solution à ce flux d'ions entraîne la friction qui réchauffe la solution. La rotation dipolaire signifie réarrangement des dipôles avec le champ appliqué.

Le transfert d'énergie est la principale caractéristique du chauffage par micro-ondes. Traditionnellement, dans le transfert de chaleur du procédé classique, l'énergie est transférée à la matière par convection, par conduction et par le phénomène de radiation à travers la surface externe de la matière en présence de gradients thermiques.

En revanche, dans l'extraction par micro-ondes, l'énergie des micro-ondes est délivrée directement aux matériaux à travers les interactions moléculaires avec le champ électromagnétique par l'intermédiaire de la conversion d'énergie électromagnétique en énergie thermique³⁴.

5.2.5.1. Hydro-distillation assistée par micro-ondes

L'hydro-distillation assistée par micro-ondes est un procédé basé entièrement sur le principe de l'hydro-distillation classique, dont une partie du montage est installée dans le four à micro-ondes, et l'autre partie : le système de réfrigération et la partie destinée à récupérer les essences sont situées à l'extérieur du four (Figure 21).

La matière végétale est donc placée en présence d'une quantité d'eau suffisante dans un réacteur disposé dans l'enceinte du four à micro-ondes. Cette technique offre un temps d'extraction plus court, pour un rendement et une composition chimique de l'huile similaire par rapport à une hydro-distillation classique³⁵.

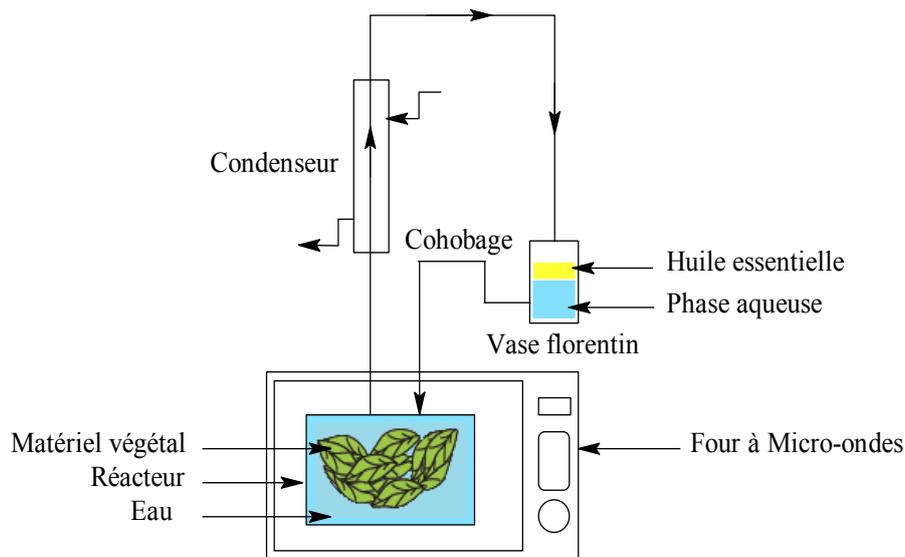


Figure 21: Schéma de montage de l'hydro-distillation assistée par micro-ondes.

5.2.5.2. Extraction par solvant assistée par micro-ondes

La méthode d'extraction par solvant assistée par micro-ondes a été mise au point pour l'extraction de divers composés et plus particulièrement pour l'extraction de composés aromatiques d'origine végétale. Ce procédé consiste 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^{35,36}.

Ensuite, cette technique a été brevetée en 1990 comme étant un processus assisté par micro-ondes. Son principe consiste à traiter sous irradiation micro-ondes la matière végétale immergée dans un solvant n'absorbant pas les rayonnements micro-ondes tel que l'hexane.

Lorsque les cellules d'huile végétale sont soumises à des contraintes thermiques sévères et des pressions locales élevées, la montée en pression dans les cellules de l'HE excède leur capacité d'expansion et provoque une rupture des glandes contenant les HE plus rapide que dans l'extraction conventionnelle. Les matières volatiles et l'HE se dissolvent dans le solvant organique avant d'être séparées par extraction liquide-liquide.

Les micro-ondes peuvent être appliquées à des échantillons en utilisant deux technologies : un système à récipient fermé à température et pression contrôlées et l'autre système à récipient ouvert sous pression atmosphérique (Figure 22).

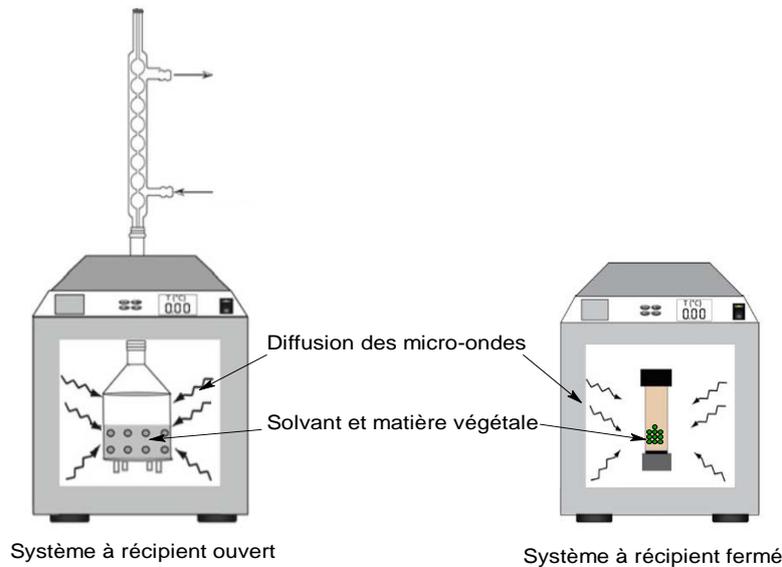


Figure 22 : Extraction par solvant assistée par micro-ondes³⁶.

Dans tous les cas, les rendements et la composition des extraits de micro-ondes sont comparables à ceux obtenus par extraction par solvant classique tel que le procédé d'extraction au Soxhlet, mais avec une réduction du temps d'extraction³⁷.

5.2.5.3. Hydro-diffusion assistée par micro-ondes et gravité

L'hydro-diffusion assistée par micro-ondes et gravité a été brevetée en 2008, par Chemat *et al.*³⁸. Ce procédé récent a été désigné pour l'extraction des HES de différentes matrices végétales par hydro-diffusion *via* un rayonnement micro-ondes sous pression atmosphérique. Cette technique consiste à placer la matière végétale dans un réacteur à l'intérieur du four micro-ondes, sans ajout d'eau ou de solvant organique (Figure 23).

Le chauffage de l'eau de constitution de la matière première permet la rupture des glandes contenant les HES. Les essences ainsi que l'eau interne du matériel végétal sont libérées, puis transférées de l'intérieur de la plante vers l'extérieur : il s'agit du phénomène d'hydro-diffusion. Le mélange « eau-HE » est ensuite condensé par un système de refroidissement à l'extérieur du four micro-ondes, puis recueilli dans un vase florentin.

Cette technique permet d'obtenir des rendements similaires à ceux recueillis par extraction conventionnelle, une meilleure qualité des HES, une réduction du temps d'extraction et un gain d'énergie^{29a}.

5.2.5.4. Extraction sans solvant assistée par micro-ondes "SFME"

L'extraction sans solvant assistée par micro-ondes « Solvent Free Microwave Extraction (SFME) » est l'un des procédés d'extraction le plus récent, qui a été développé et breveté en 2004, par Chemat *et al.*³⁹.

Cette nouvelle technologie a été conçue pour l'extraction des produits naturels par distillation sèche *via* un rayonnement micro-ondes sous pression atmosphérique, en l'absence d'eau et de solvant organique.

Basée sur un principe relativement simple, cette technique consiste à placer la matière végétale fraîche dans un réacteur à l'intérieur du four micro-ondes, sans ajout de solvant ou d'eau (Figure 24).

Les micro-ondes provoquent le réchauffement de l'eau contenue dans la matière première ce qui engendre un éclatement des cellules de la plante et conduit au relargage des HEs.

Les HEs libérées sont ensuite entraînées par la vapeur d'eau produite à partir de l'eau interne du matériel végétal.

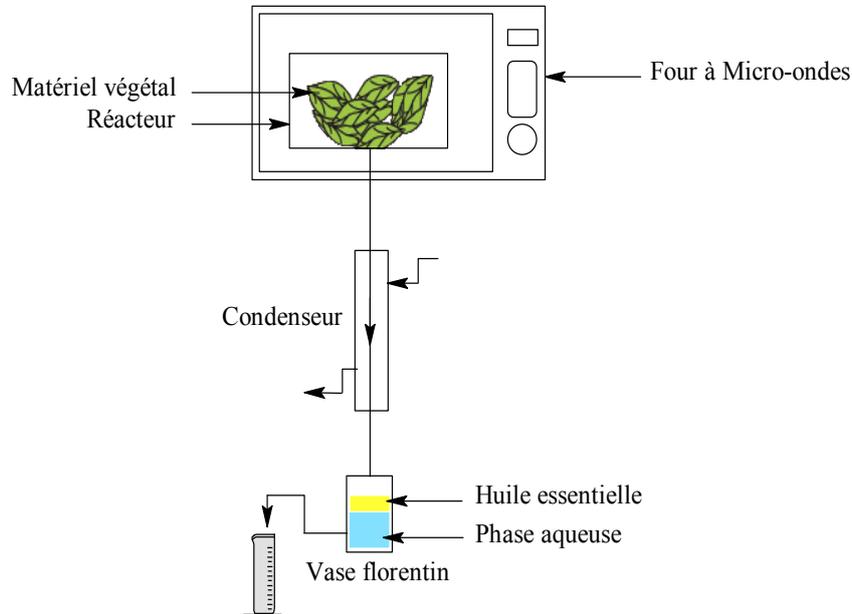


Figure 23 :Schéma de montage de l'hydro-diffusion assistée par micro-ondes et gravité.

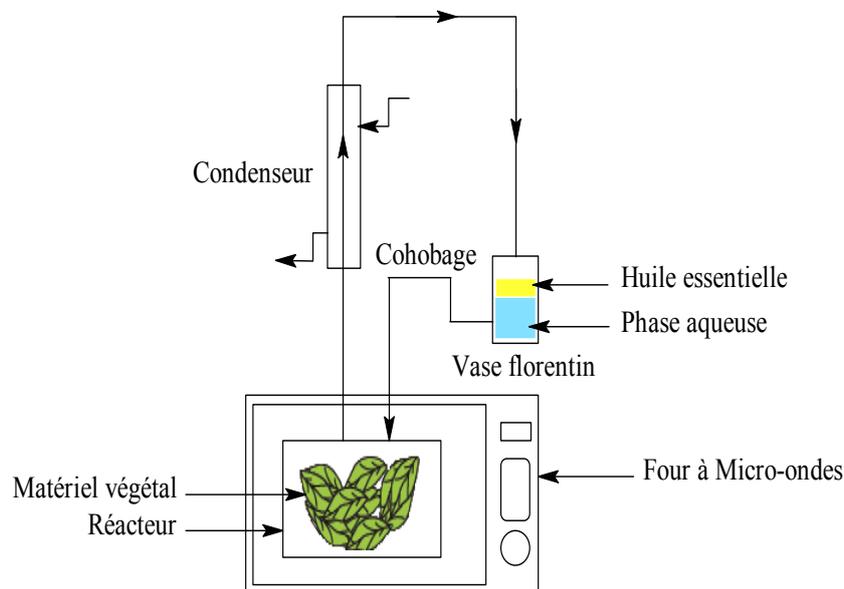


Figure 24 :Schéma de montage de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes (SFME).

Le mélange « eau-HE » est ensuite condensé de façon continue par un système de refroidissement à l'extérieur du four micro-ondes, puis recueilli dans un vase florentin. L'excès de la phase aqueuse est réintroduit par un système de cohobage à l'intérieur du réacteur afin de maintenir un taux d'humidité adéquat à la matrice végétale^{29a}.

Remarque : Une fois extraite l'HE doit être conservée à l'abri de la lumière et de l'air pour éviter son oxydation, sa polymérisation et sa résinification.

5.3. Etude comparative entre les extractions classiques et celles par micro-ondes

Dans de nombreux articles publiés comparant l'extraction assistée par micro-ondes avec d'autres méthodes d'extraction récentes et conventionnelles, l'extraction assistée par micro-ondes a été reconnue comme une alternative potentielle et performante pour l'extraction de substances bioactives à partir des matières végétales³⁴.

Une étude comparative entre les méthodes d'extraction conventionnelles et celles assistées par micro-onde est exposée sur le tableau 1.

Tableau 1 : Comparaison entre les méthodes d'extraction conventionnelles et celles assistées par micro-ondes⁴⁰.

Méthodes d'extraction conventionnelles	Méthodes d'extraction assistées par micro-ondes
- Le mécanisme de chauffage se fait à partir de la surface du récipient à l'intérieur du récipient réactionnel.	- Etant donné que le réacteur est transparent aux micro-ondes, le contenu du réacteur est chauffé simultanément entraînant un chauffage volumétrique.
- Le récipient doit être en contact physique avec la source de chaleur.	- Le réacteur n'a pas besoin d'un contact physique avec la source de chaleur.
- Le chauffage s'effectue par la source thermique.	- Le chauffage s'effectue par des ondes électromagnétiques.
- Le mécanisme de chauffage est la conduction suivie par convection à l'intérieur du récipient.	- Le mécanisme de chauffage est la polarisation diélectrique et la conduction ionique.
- Le transfert d'énergie se produit depuis la surface du récipient au mélange pour faire réagir les espèces.	- Le noyau du contenu est chauffé directement tandis que la surface agit en tant que moyen de perte thermique.
- Tous les composants du mélange réactionnel reçoivent la même quantité d'énergie thermique.	- Les composants spécifiques du mélange réactionnel peuvent être chauffés à des degrés différents en fonction de leur capacité à absorber les micro-ondes.
- Le taux de chauffage est minime.	- Le taux de chauffage est très élevé.
- La température la plus élevée qui peut être atteinte est contrôlée par le point d'ébullition du mélange.	- La température du mélange peut être beaucoup plus élevée que son point d'ébullition, elle est donc indépendante du point d'ébullition des solvants.
- L'extraction nécessite plusieurs heures.	- L'extraction nécessite quelques minutes.

En plus des nombreux mérites énumérés dans le tableau 1, l'extraction assistée par micro-ondes offre d'autres avantages comme le taux d'extraction très rapide, une meilleure stabilité des produits, l'augmentation de la pureté des extraits bruts, la possibilité d'utiliser des

solvants moins toxiques, la réduction d'énergie et de la consommation de solvant; ce qui permet de diminuer l'impact sur l'environnement^{34,41,42}. Aussi d'un point de vue économique, l'extraction assistée par micro-ondes est réalisable car elle nécessite un coût modéré de l'installation d'équipement, beaucoup moins cher par rapport aux autres méthodes d'extraction conventionnelles et récentes.

En outre, cette technique présente de faibles risques avec aucun problème majeur sur le plan de la sécurité, du fait que la plupart des extractions sont généralement effectuées dans des conditions atmosphériques.

Cependant, l'extraction assistée par micro-ondes présente quelques inconvénients et des limites liées à sa faible sélectivité car elle est fortement dépendante de la nature du solvant (les solvants non polaires n'absorbent pas les micro-ondes) et de la température d'extraction. Malgré les inconvénients associés à l'extraction assistée par micro-ondes, ses avantages sont considérables.

D'une manière générale, les techniques d'extraction assistée par micro-ondes sont remarquables en termes d'efficacité de l'extraction, de stabilité et de reproductibilité de la technique et également la possibilité de conserver les valeurs fonctionnelles des substances bioactives extraites⁴³.

Les avantages et les inconvénients des différents procédés d'extraction conventionnels et innovants sont décrits dans la figure 25.

Par ailleurs, plusieurs études appliquées à différents types de plantes fraîches et sèches ont montré les performances et la fiabilité de l'extraction assistée par micro-ondes dans l'extraction de leurs HEs.

A titre indicatif les plantes ayant fait l'objet d'une extraction de leurs HEs par le procédé HD et SFME, accompagnées des conditions opératoires d'extraction, sont regroupées dans le tableau 2.

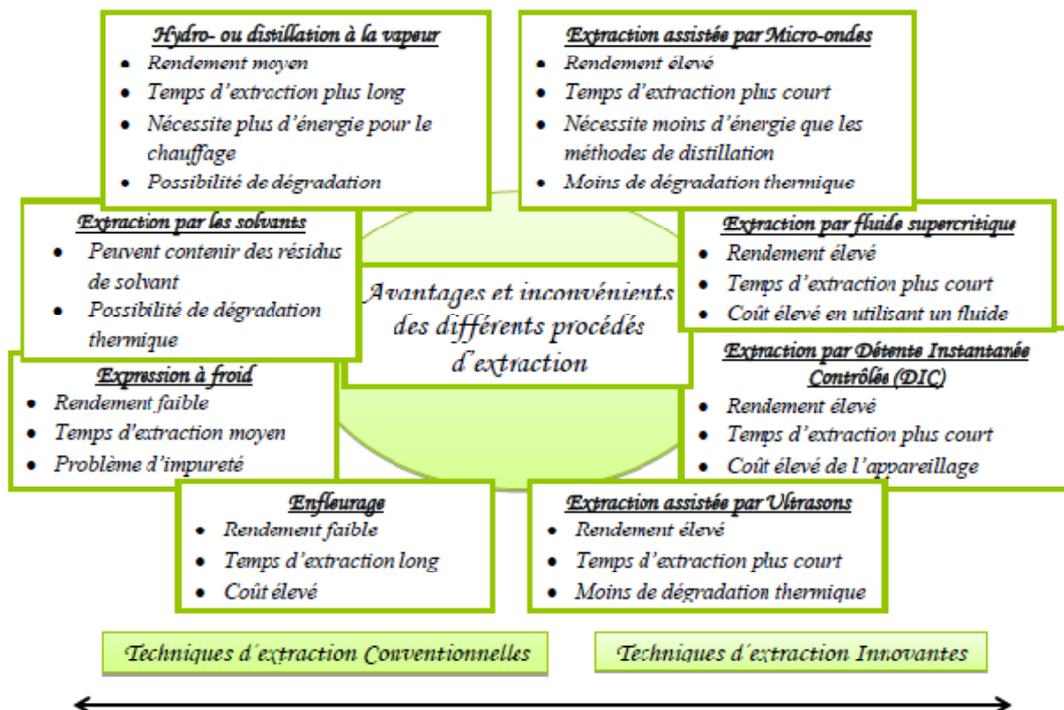


Figure 25 : Avantages et inconvénients des différents procédés d'extraction conventionnels et innovants⁴

Tableau 2 :Données de la littérature de quelques HEs extraites par HD et SFME

Noms des plantes	Conditions opératoires d'extraction	Références
Pamplemousse <i>Citrus paradisi</i> L.	250g (250g + 2 L eau HD), P (atm), 85 W, <u>t = 20 min (180 min HD)</u> Rdt = 0,44% (0,42% HD)	Uysal et al. ⁴⁵
Fougère <i>Dryopteris fragrans</i> L.	200g imbibé dans l'eau pour 1 h (200g + 1,4 L eau HD), P (atm), 520 W, <u>t = 34 min (5 h HD)</u> , Rdt = 0,33 % (0,29 % HD)	Li et al. ⁴⁶
Myrte <i>Myrtus communis</i> L.	200g (200g + 1,5 L eau HD), P (atm), 1 KW, <u>t = 30 min (180 min HD)</u> Rdt = 0,33% (0,32% HD)	Berka-Zougali et al. ⁴⁷
Romarin <i>Rosmarinus officinalis</i> L.	200g, (200g + 2 L eau HD), P (atm), 1000 W, <u>t = 30 min (3 h HD)</u> Rdt = 0,56 % (0,57 % HD)	Tigrine-Kordjani et al. ⁴⁸
Romarin <i>Rosmarinus officinalis</i> L.	150g (1000g + 7 L eau HD), P (atm), 150 W, <u>t = 30 min (2 h HD)</u> Rdt = 0,54 % (0,57 % HD)	Filly et al. 49
Pin maritime <i>Pinus pinaster</i>	150g (500g + 9 L eau HD), P (atm), 600 W, <u>t = 60 min (8 h HD)</u> Rdt = 0,27 % (0,26 % HD)	Meullemiestre et al. ⁵⁰
Pois d'Angole <i>Cajanus cajan</i> L. Millsp.	200g imbibé dans l'eau pour 1 h (200g + 1,5 L eau HD), P (atm), 660 W, t = 44 min (5 h HD) Rdt = 0,33 % (0,29 % HD)	Qi et al. ⁵¹
Millepertuis <i>Hypericum perforatum</i> L.	100g imbibé dans l'eau pour 1 h (100g + 2 L eau HD), P (atm), 468 W, t = 33 min (4 h HD) Rdt = 0,36 % (0,08 % HD)	Abdelhadi et al. ⁵²
Galbanum <i>Ferulagummosa</i> Boiss	50g imbibé dans l'eau pour 1 h (150g + 2 L eau HD), P (atm), 800 W, t = 30 min (3,5 h HD) Rdt = 0,4 % (0,32 % HD)	Mohammadhosseini et al. ⁵³
Fenouil <i>Foeniculum vulgare</i> Mill.	100g imbibé dans l'eau pour 20 min (100g + 1 L eau HD), P (atm), 600 W, t = 37 min (3 h HD) Rdt = 0,46 % (0,46 % HD)	Benmoussaa et al. ⁵⁴
Lavande <i>Lavandula hybrid</i> L.	125g imbibé dans l'eau pour 10 min (250g + 3 L eau HD), P (atm), 500 W, t = 30 min (90 min HD) Rdt = 5,4 % (4,55 % HD)	Filly et al. ⁵⁵
Basilic <i>Ocimum basilicum</i> L.	150g imbibé dans 600 mL d'eau (150g + 6 L eau HD), P (atm), 600 W, t = 30 min (60 min HD) Rdt = 0,48 % (0,48 % HD)	Chenni et al. ⁵⁵

L'examen des données du tableau 2, révèle que le procédé SFME est avantageux par rapport à l'hydro-distillation classique du point de vue :

- *Quantitatif* : des rendements similaires ou parfois meilleurs à ceux obtenus par Hydro-distillation classique;
- *Qualitatif* : les HEs obtenues par SFME présentent une proportion plus importante de composés oxygénés, les plus valorisables sur le plan olfactif;
- *Temps d'extraction* : le temps d'extraction par SFME est réduit considérablement par rapport à l'hydro-distillation classique;
- *Economique* : le temps d'extraction étant réduit, le procédé est plus économique en temps, en énergie et puis en coût.
- *Environnemental* : le système SFME n'utilise ni solvant organique ni eau.

6. Conclusion

Les différents aspects développés dans cette synthèse bibliographique sur les substances bioactives et particulièrement les HEs indiquent que ces essences végétales jouent un rôle important dans divers et multiples domaines. Ces substances de composition chimique complexe (composés terpéniques, aromatiques et autres...), peuvent être isolées à partir des différents organes de la plante (feuilles, fruits, fleurs, graines, etc.) et cela par des techniques traditionnelles d'une part, et par des procédés innovants d'autre part. Il a été montré que les nouvelles méthodes sont beaucoup plus rentables d'un point de vue coût, rendement et temps d'extraction.

Références

1. Beloued, A. « *Plantes médicinales d'Algérie* », OPU, Alger **1998**.
2. Lafon, J.P.; Tharaud-Prayer, C. et Lévy, G. « *Biologie des plantes cultivées. Tome 1 : organisation, physiologie de la nutrition* », Editions Tec & Doc Lavoisier, Paris **1988**, p. 240.
3. El Abed, D. et Kambouche, N. « *Les Huiles essentielles* », Editions Dar El Gharb, **2003**.
4. Richter, G. « *Métabolisme des végétaux: Physiologie et Biochimie* », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, **1993**, p. 526.
5. Bernard, T.; Perineau, F.; Bravo, P.; Delmas, M. et Gaset, A. « *Informationschimie* », n° 298, Oct, **1988**, pp.179–184.
6. Sallé, J.L. « *Les huiles essentielles ; Synthèse d'aromathérapie et introduction à la sympathicothérapie* », Ed. Frison – Roche, Paris **1991**, p.21.
7. Stewart, G.H. *New. Zeal. J. Bot.* **1978**, 16, 185–205.
8. Dudareva, N.; Pichersky, E.; Gershenzon, J. *Plant physiol.* **2004**, 135, 1893–1902.
9. Regnault-Roger, C. *Integrated Pest. Manag. Rev.* **1997**, 2, 25–34.
10. Capon, M.; Courilleau, V.; Valette, C. « *Chimie des couleurs et des odeurs* », Ed. Cultures et techniques **1990**, p. 204.
11. Bruneton, J. « *Eléments de phytochimie et pharmacologie* », Editions Tec & Doc Lavoisier, Paris **1997**, pp. 405–426.
12. Degryse, A.C.; Delpla, I.; Voinier, M.A. « *Atelier Santé Environnement, Risques et bénéfices des huiles essentielles* », IGS. EHESP, **2008**.
13. Guignard, J. L. « *Biochimie végétale* », Ed. Masson, Paris **2000**, p. 166.
14. Allinger, N.L.; Cava, M.P.; De Jongh, D.C.; Johnson, C.R.; Lebel, N.A. et Stevens, C.L. « *Chimie organique* », Ediscience/Mc Graw-Hill, Paris **1975**, p. 813.
15. Teisseire, P.J. « *Chimie des Substances Odorantes* », Editions Tec & Doc Lavoisier, Paris **1991**, p. 480.
16. Poulter, C.D.; Marsh, L.L.; Hughes, J.M.; Argyle, J.C.; Satterwhite, D.M.; Goodfellow, R.J.; Moesinger, S.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3816–3823.
17. Finar, I.L. « *Organic chemistry* », Ed. Longman Scientific & Technical, New York **1994**, p. 965.
18. Thompson, J.D.; Chalchat, J.C.; Michel, A.; Linhart, Y.B.; Ehlers, B. *J. Chem. Ecol.* **2003**, 29(4), 859–880.

19. a) Bruneton, J. « *Pharmacognosie Phytochimie Plantes médicinales* », Editions Tec & Doc Lavoisier, Paris **1999**, pp. 388–391; b) Newman, J.D.; Chappell, J. *Crit. Rev. Biochem. Mol.* **1999**, *34*, 95–106; c) Sell, C. « *Chemistry of Essential Oils* », In Baser, K.H.C.; Buchbauer, G. (Eds.), *Handbook of Essential Oils: Science, Technology, and Applications*, Taylor & Francis Group, CRC Press: Boca Raton, FL, USA **2016**, pp. 165–194.
20. a) Singh, N.; Luthra, T.; Sangwan, R.S.; Thakur, R.S. *Curr. Res. Med. Aromat. Plants* **1990**, *11*, 174–196 ; b) Lamarti, A.; Badoc, A.; Deffieux, G.; Cadre, J.P. *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux* **1994**, *133*, 79–99.
21. Hahlbrock, K.; Scheel, D. *Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* **1989**, *40*, 347–369.
22. Valnet, J. « *Aromathérapie : traitement des maladies par les essences des plantes* », Ed. Vigot **2001**, p. 220.
23. Li, Y.; Fabiano-Tixier, A.S.; Chemat, F. « *Essential Oils as Reagents in Green Chemistry* ». SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability **2014**, p.78.
24. Fernandez, X.; Chemat, F. et Tiên Do, T.K. « *Les huiles essentielles - Vertus et applications* ». Ed. Vuibert, Paris **2012**, p.160.
25. Tongnuanchan, P. and Benjakul, S. *J. Food Sci.* **2014**, *79*(7), R1231.
26. Ferhat, M.A.; Meklati, B.Y. *FlavourFrag. J.* **2007**, *22*, 494–504.
27. Beneteaud, E. « *Les techniques d'extraction* », Comité Français du Parfum **2011**.
28. Salomé-Abarca, L.F.; Soto-Hernández, R.M.; Cruz-Huerta, N. and González-Hernández, V.A. *Bot. Sci.* **2015**, *9*(3), 633–638.
29. a) Chemat, F.; Abert-Vian, M. « *Microwave-Assisted Extraction of Essential Oils and Aromas* », In Chemat, F.; Cravotto, G. (Eds.), *Microwave-assisted Extraction for Bioactive Compounds: Theory and Practice, Food Engineering Series*, Springer, New York **2013**, pp. 53–68; b) Chemat, F. and Boutekedjiret, C. « *Extraction // Steam Distillation* », In *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier B.V, Amsterdam **2015**, pp. 12.
30. Meullemiestre, A.; Breil, C.; Abert-Vian, M.; Chemat, F. « *Modern Techniques and Solvents for the Extraction of Microbial Oils* ». SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability **2015**, p.52.
31. Perez, I.; Bald, C.; de Maranon, I.M.; Allaf, K. « *DIC Intensification of the Mechanical Extraction of Lipids by Pressing* », In Allaf, T.; Allaf, K. (Eds.), *Instant Controlled Pressure Drop (D.I.C.) in Food Processing: From Fundamental to Industrial Applications*, Food Engineering Series, Springer Science, New York **2014**, pp. 163–176.
32. Chemat, F.; Zill-e-Huma, H.; Khan, M.K. *Ultrason. Sonochem.* **2011**, *18*, 813–835.
33. Leonelli, C.; Veronesi, P.; Cravotto, G. « *Microwave-Assisted Extraction: An Introduction to Dielectric Heating* », In Chemat, F.; Cravotto, G. (Eds.), *Microwave-Assisted Extraction for Bioactive Compounds: Theory and Practice*, Food Engineering Series, Springer, New York **2013**, pp. 1–14.
34. Veggi, P.C.; Martinez, J.; Meireles, M.A.A. « *Fundamentals of Microwave Extraction* », Chemat, F.; Cravotto, G. (Eds.), *Microwave-assisted Extraction for Bioactive Compounds: Theory and Practice*, Food Engineering Series, Springer, New York **2013**, pp. 15–52.
35. Chemat, F.; Marie E. Lucchesi, M.E. *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.* **2005**, *20*, 77–99.
36. Li, Y.; Fabiano-Tixier, A.S.; Abert-Vian, M.; Chemat, F. « *Microwave-Assisted Extraction of Antioxidants and Food Colors* », In Chemat, F.; Cravotto, G. (Eds.), *Microwave-assisted Extraction for Bioactive Compounds: Theory and Practice*, Food Engineering Series, Springer, New York **2013**, pp. 103–126.
37. Proctor, A. « *Alternatives to Conventional Food Processing* », Royal Society of Chemistry, Great Britain **2011**, p. 481.
38. Chemat, F.; Abert-Vian, M.; Visioni, F. *Brevet Européen*, EP. 1.955.749 A1, **2008**.
39. a) Chemat, F.; Smadja, J.; Lucchesi, M.E. *Brevet Européen*, EP. 1.439.218 B1, **2004**; b) Chemat, F.; Lucchesi, M.E.; Smadja, J. *Brevet Américain*, US. 2004/0187340 A1, **2004**.
40. Mandal, S.C.; Mandal, V.; Das, K.A. « *Essentials of Botanical Extraction: Principles and Applications* ». Elsevier, USA **2015**, p. 206.
41. Sanchez-Prado, L.; Garcia-Jares, C.; Dagnac, T.; Llompart, M. *Trends Analyt. Chem.* **2015**, *71*, 119–143.

42. Segneanu, A.E.; Cziple, F.; Vlazan, P.; Sfirloaga, P.; Grozescu, I. and Gherman, V.D. « Biomass Extraction Methods », InMatovic, M.D. (Ed.), *Biomass Now: Sustainable Growth and Use*, InTech, Rijeka, Croatia **2013**, pp. 389–400.
43. Chan, C.H.; Yusoff, R.; Ngoh, G.C.; Kung, F.W.L. *J. Chromatogra.A*.**2011**, *1218*(37), 6213–6225.
44. Park, Y.L.; Tak, J.H. « Essential Oils for Arthropod Pest Management in Agricultural Production Systems », InPreedy, V.R. (Ed.), *Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety*, Elsevier Science & Technology Books, USA **2016**, pp. 61–70.
45. Uysal, B.; Sozmen, F.; Aktas, O.; Oksal, B.S.; Kose, E.O. *Int. J. Food Sci. Tech.***2011**, *46*, 1455–1461.
46. Li, X.J.; Wang, W.; Luo, M.; Li, C.Y.; Zu, Y.G.; Mu, P.S.; Fu, Y.J. *Food Chem.***2012**, *133*, 437–444.
47. Berka-Zougali, B.; Ferhat, M.A.; Hassani, A.; Chemat, F and Allaf, K.S. *Int. J. Mol. Sci.* **2012**, *13*, 4673–4695.
48. Tigrine-Kordjani, N.; Meklati, B.Y.; Chemat, F. *Food Anal. Method.***2012**, *5*, 596–603.
49. Filly, A.; Fernandez, X.; Minuti, M.; Visinoni, F.; Cravotto, G.; Chemat, F. *Food Chem.***2014**, *150*, 193–198.
50. Meullemiestre, A.; Petitcolas, E.; Maache-Rezzoug, Z.; Ginies, C.; Chemat, F.; Rezzoug, S.A. *Wood. Mater. Sci. Eng.***2014**, *9*(2), 76–83.
51. Qi, X.L.; Li, T.T.; Wei, Z.F.; Guo, N.; Luo, M.; Wang, W.; Zu, Y.G.; Fu, Y.J.; Peng, X. *Ind. Crops Prod.***2014**, *58*, 322–328.
52. Abdelhadi, M.; Meullemiestre, A.; Gelicus, A.; Hassani, A.; Rezzoug, S.A. *Chem. Eng. Res. Des.***2015**, *93*, 621–631.
53. Mohammadhosseini, M.; Mahdavi, B.; Shahnama, M. *J. Essent. Oil Bear. Pl.***2015**, *18*(6), 1321–1328.
54. Benmoussaa, H.; Farhat, A.; Romdhane, M.; Bouajila, J. *Arab J. Chem.* **2016**.
55. Filly, A.; Fabiano-Tixier, A.S.; Louis, C.; Fernandez, X.; Chemat, F. *C. R. Chimie***2016**, 1–11.
56. Chenni, M.; El Abed, D.; Rakotomanana, N.; Fernandez, X.; Chemat, F. *Molecules***2016**, *21*(1), 113.

PhytoChem & BioSub Journal

Peer-reviewed research journal on Phytochemistry & Bioactives Substances

ISSN 2170 - 1768



*PCBS
Journal*



Edition LPSO - Phytochemistry & Organic Synthesis Laboratory-

<https://sites.google.com/site/phytochembsj/>

Email: phytochem07@yahoo.fr