

Ingrédients odorants et design olfactif

Xavier Fernandez, Sylvain Antoniotti et Jérôme Golebiowski

Xavier Fernandez est professeur à l'Université Nice Sophia Antipolis et chercheur à l'Institut de Chimie de Nice¹ (**Encart : « L'Institut de Chimie de Nice »**). Il est auteur de livres de vulgarisation sur les ingrédients des parfums, les méthodes d'extraction et de caractérisation, ainsi que sur l'histoire de la parfumerie².

1 De l'empirisme à la rationalisation

1. icn.unice.fr

2. Ghozland F, Fernandez X., introduction par E. De Feydeau. (2010). *L'Herbier Parfumé, histoire des plantes à parfum*. Éditions Plumes de Carottes, Toulouse, 219 pages ; Fernandez X., Chémat F. (2012). *La chimie des Huiles essentielles. Traditions et innovations*. Éditions Vuibert, Paris, 256 pages ; Fernandez X., Do T.K.T., Chémat F. (2012). *Les huiles essentielles : vertus et applications*. Éditions Vuibert, Paris, 146 pages ; Fernandez X., André C., Casale A. (2014). *Les hydrolats et eaux florales : vertus et applications*. Éditions Vuibert, Paris, 160 pages ; Brun J.-P., Fernandez X. (2015). *Parfums antiques : de l'archéologue au chimiste*. Éditions Silvana, Milan, 264 pages.

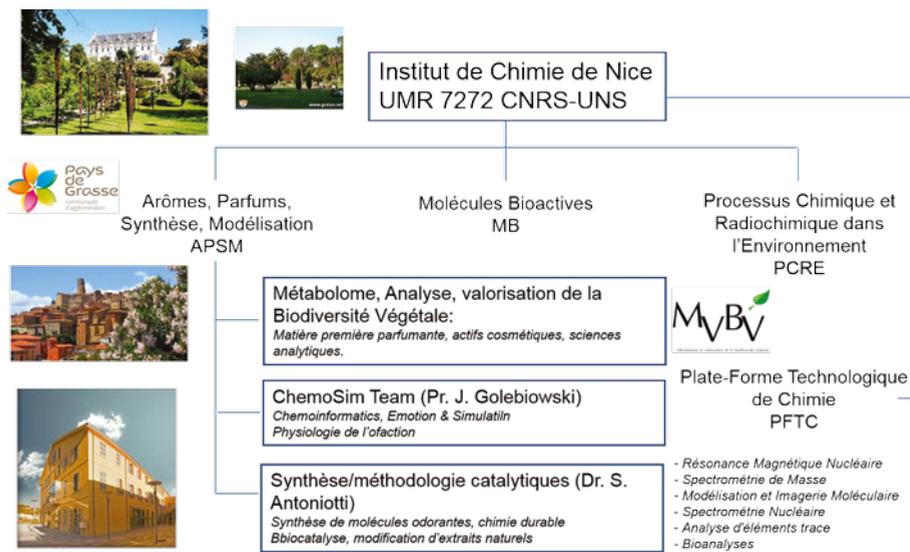
1.1. Les odeurs à travers les siècles

1.1.1. L'odorat, un sens mystérieux

Depuis la nuit des temps, l'odeur, ce stimulus fascinant, a été associé à du mystère (**Figure 1**). L'odeur, c'est quelque chose qu'on perçoit mais qu'on ne voit pas. Les hommes préhistoriques frottaient des feuilles ou des bois, ou les brûlaient et faisaient ainsi apparaître dans leur habitat une odeur toute nouvelle : quel mystère ! L'homme a utilisé les parfums depuis

L'INSTITUT DE CHIMIE DE NICE

L'Institut de Chimie de Nice (UMR 7272 CNRS-UNS) est localisé sur Nice, mais également depuis peu sur Grasse puisque l'Université Nice Sophia Antipolis est désormais intégrée dans la nouvellement créée Université Côte d'Azur et est aussi installée sur Grasse. Dans ce haut lieu de la parfumerie, elle occupe les locaux de l'ancienne usine Roure où, au XIX^e siècle, a été inventé le procédé de l'extraction des pommades (obtenues par enflourage avec des graisses animales) par l'éthanol.



Organigramme des laboratoires de l'Institut de Chimie de Nice.

toujours et ils étaient respectés comme vecteurs de mysticisme, de pratiques religieuses qui permettaient de communiquer avec les dieux. Les offrandes parfumées sont d'ailleurs loin d'avoir disparu à notre époque.

Les parfums étaient également crédités de posséder des propriétés thérapeutiques, et pendant longtemps, parfums et médicaments étaient liés, on ne faisait pas de différence entre le pharmacien, l'apothicaire³, le médecin et

3. Apothicaire : sous l'Ancien Régime, préparateur, détenteur et distributeur des drogues utiles à la santé.

le parfumeur. D'ailleurs, les premiers grands parfumeurs qui nous ont donné les premiers écrits sur les parfums et leurs utilisations intensives sont des médecins.

1.1.2. Premières exploitations des substances odorantes

Déjà, au temps de la Rome antique, on s'était éloigné de la manière primitive de produire des parfums par simple combustion d'un bois bien choisi. L'atelier de parfumeur (**Figure 2**) ressemblait à une cuisine équipée de chaudrons, de foyers où l'on faisait de la macération à chaud ou à froid avec des pratiques toutes



simples, des techniques ancestrales d'extraction utilisant de l'eau et des huiles végétales pour piéger les substances odorantes.

1.1.3. L'industrialisation de la parfumerie

Une vingtaine de siècles plus tard, la parfumerie s'est largement modernisée

et industrialisée, en grande partie grâce aux progrès de la chimie (Figure 3). Celle-ci a permis de comprendre ce qui se passait dans les procédés empiriques, de les expliquer, de les reproduire. On est passé du petit atelier de parfumeur à une industrie prospère. Au passage, le côté mystérieux du parfum

Figure 1

L'odeur est associée depuis la nuit des temps à du mystère, accompagnant des rites religieux. Des copeaux de bois, en particulier, sont brûlés pour donner différentes odeurs : la sève explique ces odeurs particulières. Par exemple le calamus (B) ou roseau odorant est utilisé depuis l'Antiquité pour son odeur.

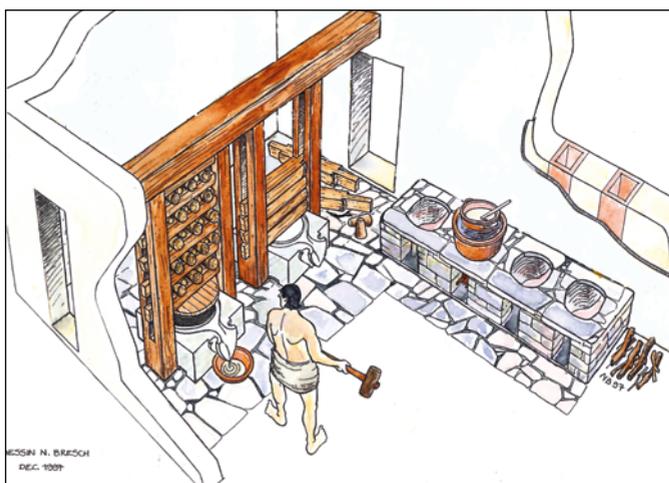


Figure 2

Atelier de parfumeur/pharmacien de l'antiquité gréco-romaine.

Source : J.-P. Brun.



Figure 3

Chaîne industrielle de parfumerie illustrant l'évolution des techniques d'extraction de parfum.

s'est affaibli à mesure que les connaissances scientifiques en chimie se sont accrues, le côté médicamenteux a été rationalisé différemment et a donné naissance à la pharmacie.

de la polarité⁴ des molécules et leur capacité à établir des liaisons hydrogène. Ils doivent être plutôt lipophiles⁵ même si pour la perception odorante il leur faut une certaine solubilité dans l'eau pour évoluer dans le mucus olfactif⁶.

1.2. L'odorat, un sens méconnu

1.2.1. Propriétés des composés odorants

Les composés odorants doivent bien entendu être volatils. En général, leur poids moléculaire se situe entre 200 et 300 g/mol – même si des exceptions existent, en fonction

4. Polarité : répartition des électrons sur une molécule dépendant de l'électronégativité des atomes : plus un atome est électronégatif, plus il attirera les électrons, plus la molécule sera polaire.

5. Lipophilie : affinité d'une substance pour les solvants apolaires comme les lipides (corps gras).

6. Mucus olfactif : phase aqueuse recouvrant l'épithélium nasal jouant un rôle dans la détection des molécules odorantes.

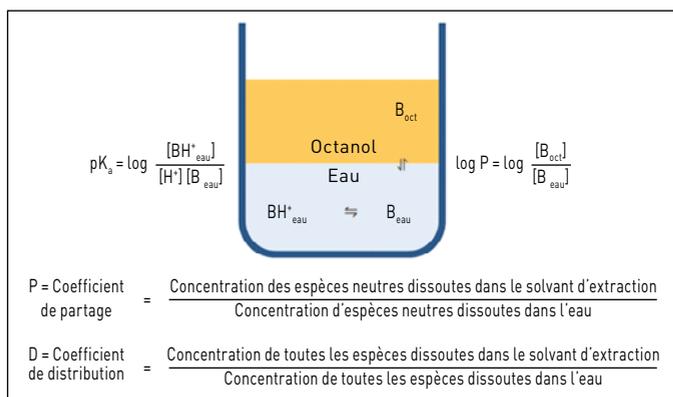


Figure 4

Définition du coefficient de partage octanol-eau caractéristique du caractère lipophile.

On les caractérise d'ailleurs par le coefficient de partage⁷ octanol-eau (Figure 4).

1.2.2. L'olfaction, un sens dénigré du grand public

L'odorat est un sens méconnu ; il a longtemps été défini comme la Cendrillon des sens (cela se retrouve dans certains vieux ouvrages). On est entouré d'odeur et pourtant on connaît peu l'odorat. Tout le monde sait ce qu'est un aveugle, ce qu'est un sourd, mais qu'en est-il de l'anosmique ? On ne sait pas ce que c'est. L'anosmie partielle, totale, l'hyposmie, la parosmie, la cacosmie sont des termes peu connus (Tableau 1) et pourtant ils désignent des troubles du sens de l'olfaction qui ne sont pas rares.

1.2.3. L'olfaction, un sens négligé par les scientifiques

Longtemps l'olfaction, et donc le sens de l'odorat, a été perçue péjorativement – un sens

animal tout simplement, très primitif. Il a souffert d'être diabolisé dans certaines sociétés, en particulier dans la société occidentale, pour laquelle, au passage Antiquité-Moyen-Âge, il était lié à la luxure, au péché de l'ensorcellement, à l'envoûtement, à l'alchimie ou la sorcellerie.

La communauté scientifique ne s'y est en conséquence intéressée que très tard, d'autant que les premières études avaient révélé son côté complexe, rebelle aux analyses



Figure 5

Cendrillon représente l'odorat dénigré par la communauté scientifique.

Tableau 1

Définitions des noms de dysfonctionnement olfactif.

Dysfonctionnement olfactif	Définition
Anosmie totale	Incapacité totale à détecter les odeurs
Anosmie partielle	Incapacité à détecter certaines catégories d'odeurs
Hyposmie totale	Diminution de la sensibilité olfactive pour toutes les odeurs
Hyposmie partielle	Diminution de la sensibilité olfactive pour certaines catégories d'odeurs
Parosmie	Perception erronée d'une odeur
Cacosmie	Perception d'une odeur désagréable
Fantosmie	Hallucinations olfactives

7. Coefficient de partage : mesure de la solubilité de molécules (odorantes ici) dans les deux solvants (ici l'octanol et l'eau). S'il est supérieur à 1, la molécule étudiée est plus soluble dans l'octanol donc est lipophile).



Figure 6

Linda Buck et Richard Axel, prix Nobel de physiologie et médecine 2004, ont découvert les récepteurs olfactifs en 1991, une avancée majeure.

Source : L. Buck : Wikipédia, licence CC-BY-SA-3.0, GFDL, Betsythedevine aka Betsy Devine.



scientifiques. Le verrou a sauté avec les travaux de Buck et Axel en 1991 (Figure 6), qui leur ont valu le prix Nobel de physiologie et médecine en 2004. Ils ont marqué le début de l'identification génétique des récepteurs de l'olfaction, mais le sens de l'odorat était encore bien loin d'être parfaitement connu.

1.2.4. L'olfaction est pourtant d'une grande richesse et complexité

La Figure 7 donne de premières informations chiffrées sur la complexité du sens de l'odorat et donne le sentiment de l'extraordinaire tâche que peut constituer sa compréhension scientifique. L'œil, avec ses trois récepteurs, peut percevoir 10 millions de

couleurs. Alors, que peuvent les 400 millions de récepteurs olfactifs ? Percevoir plus de 1 000 milliards d'odeurs différentes ! C'est donc de loin le sens le plus complexe et le plus subtil chez les mammifères.

1.3. Le marketing olfactif

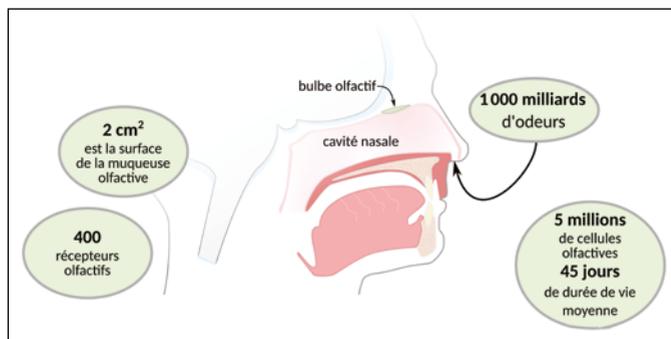
1.3.1. L'identité d'un produit par son odeur

Le parfum, son odeur, est un facteur d'identification d'un produit. Pour les produits d'utilisation courante, c'est même souvent le facteur primordial : c'est le cas des produits ménagers, des produits d'alimentation, et, par-dessus tout, des produits d'hygiène et cosmétiques. Des efforts considérables sont déployés par les commerçants pour fidéliser leur clientèle au moyen des odeurs particulières de leurs produits (Encart : « Les odeurs nous font perdre la tête »).

Aujourd'hui, les parfums s'échappent même des produits : on veut parfumer des lieux, halls d'hôtels, espaces publics, même le métro ! On veut aussi exploiter les propriétés thérapeutiques des odeurs, puisque certaines

Figure 7

Les propriétés du système olfactif sont multiples et d'une extrême richesse.



LES ODEURS NOUS FONT PERDRE LA TÊTE

L'odeur ne véhicule pas toujours la vérité !

On a d'abord parfumé la lessive pour masquer l'odeur de certains tensioactifs qui ne sentaient pas bon. D'utilisation en utilisation, on a mis de plus en plus de parfum dans les lessives. Maintenant, on a tous l'habitude de sentir le linge quand il sort de la machine : si le linge ne sent pas le parfum, c'est qu'il ne s'est pas lavé, qu'il n'est pas propre (**Figure 8**). Or le linge peut ne rien sentir tout en étant bien lavé, et inversement, il peut rester très sale mais sentir bon...

Ces pratiques sont étonnantes, si l'on veut bien en prendre conscience, par exemple celle de parler d'« odeur de propre » : « *Ah tiens, ça sent le propre !* » Qu'est-ce que l'odeur du propre ? Autre image : le dentifrice. Certaines odeurs sont assimilées aux « dents propres », alors qu'il s'agit plutôt d'haleine que de dents propres, ce sont deux choses différentes.

Conclusion, les odeurs ont davantage un pouvoir psychologique que physiologique !

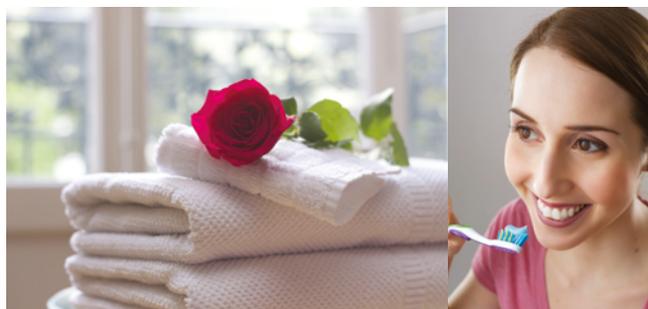


Figure 8

Qu'est-ce que « l'odeur du propre » ? Le linge propre et le dentifrice ont des odeurs évoquant la propreté.

sont réputées calmantes, déstressantes... Cette pratique actuelle des odeurs, d'être mêlées à la consommation (**Figure 9**), entraîne des besoins réglementaires. Qui a développé un parfum qu'il exploite veut le « protéger ». On doit alors établir pour son parfum une « carte

d'identité » qui permette d'éviter copies et contrefaçons. Les scientifiques ont des solutions à proposer : un tracé chromatographique, par exemple ; mais le problème n'est pas simple : deux parfums à tracés différents peuvent donner la même odeur !

Figure 9

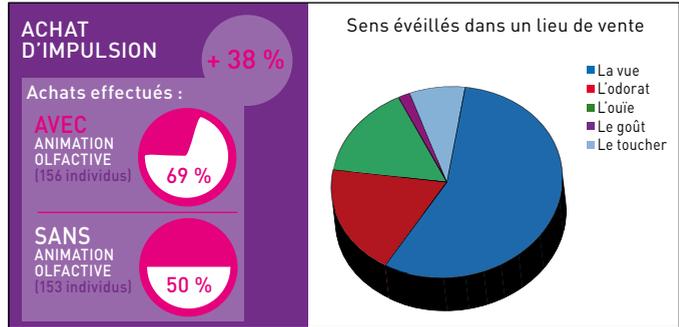
A) Les consommateurs choisissent parfois des produits au supermarché grâce à leurs odeurs. Ce critère peut être très important pour la réussite d'une marque.

Source : 8A : Fotolia.com - Sergey Ryzhov.



Figure 10

A) Résultat statique sur l'étude de l'influence de l'odeur sur un achat ;
 B) répartition des sens sollicités dans un lieu de vente.



1.3.2. Un argument marketing

Les usages qui viennent d'être rappelés ont donné naissance au concept de « *marketing olfactif* ». Il n'y a guère de surprise, dès lors que l'on réalise que bien parfumer un produit le « fait vendre », à ce que l'on en étende la pratique.

Des études scientifiques, en particulier conduites par des sociologues, examinent les comportements des consommateurs en fonction des odeurs qui leurs sont proposées et des profils différents de leurs journées de consommateur (Figure 10). Le pain au chocolat (plus généralement la viennoiserie), les pop-corn, sont des exemples bien connus du succès de ces techniques de marketing (Figure 11). Le marketing olfactif, stimulé par ses succès, est à la conquête

de nouveaux champs d'action. Les parfumeurs font travailler des sociologues dans des objectifs souvent surprenants (l'odeur du numérique, Figure 12) ou douteux (Encart : « *Attention parfum XXX !* »).

2 La chimie des composés odorants

2.1. Les différents types de composés odorants

Qu'il s'agisse d'un arôme, d'un parfum de parfumerie fine, de parfumerie alcoolique, d'un parfum d'ambiance, ou encore d'un parfum pour agrémenteur un détergent, tous ont un point commun : le *concentré*. C'est ainsi que l'on désigne le mélange de substances odorantes (le jus) qui devra être formulé dans le produit fini.

Figure 11

On reconnaît le pain au chocolat par son odeur de viennoiserie alléchante, et l'odeur du pop-corn, c'est un peu l'odeur du cinéma...





Figure 12

Le futur du tourisme : le tourisme olfactif.

ATTENTION, PARFUM XXX !

Le parfum fait rêver !

Il est étroitement associé à la vie amoureuse et nourrit tous les fantasmes qui vont avec. On lui donne peut-être plus d'importance qu'il n'en a : est-ce qu'on va vraiment multiplier les conquêtes grâce à un parfum (**Figure 13**) ? L'humain est-il suffisamment évolué pour sortir de ses illusions ? On peut en douter à voir fleurir, et même se renforcer grâce au commerce numérique, des formules et des promesses de réussites qui défient toute concurrence.



Figure 13

Publicité de parfum multiplicateur de conquêtes.

L'analyse du concentré odorant à l'échelle moléculaire fait apparaître deux familles d'ingrédients (Figure 14). Les *historiques*, qui sont les *ingrédients naturels* - huiles essentielles⁸ et extraits au solvant [concrète⁹, absolue¹⁰, résinoïde¹¹, extraits au CO₂¹² ...]. Ces derniers peuvent également être déclinés en spécialités, fractions, isolats, c'est-à-dire les parties issues du travail des extraits au solvant¹³. En ajustant les quantités de certaines parties

isolées ou fractionnées, on peut ajuster l'odeur ou éliminer des composés qu'on ne souhaiterait pas avoir.

Une deuxième famille d'ingrédients est constituée par les *substances de synthèse*, produites par la chimie, qui a permis des apports considérables à la parfumerie. Les ingrédients des concentrés contiennent ainsi des *antioxydants*, que l'on ajoute car certaines matières premières peuvent poser des problèmes de réactivité, de dégradation et/ou de coloration, des *solubilisants* pour ajuster les formulations, et éventuellement des *colorants*.

La parfumerie et le milieu des odorants cultive – au moins en ce qui concerne la communication – le côté patrimoine, savoir-faire, artisanat. Pourtant, les façons de concevoir et de produire les parfums ne sont plus du tout les mêmes qu'il y a une vingtaine d'années ; les innovations techniques sont énormes, les progrès scientifiques gigantesques.

8. Huile essentielle (HE) : produit obtenu à partir d'une matière première d'origine végétale, après séparation de la phase aqueuse par des procédés physiques, soit par entraînement à la vapeur d'eau, soit par des procédés mécaniques à partir de l'épicarpe des citrus, soit par distillation sèche.

9. Concrète : produit obtenu à partir de matières premières végétales fraîches par extraction.

10. Absolue : concentré obtenu à partir d'une concrète après lavage à l'éthanol, filtration et distillation.

11. Résinoïde : extrait d'une matière végétale sèche.

12. Extrait au CO₂ : concentré d'actifs naturels extrait par du CO₂ supercritique. Il joue le rôle de solvant et est éliminé en fin d'extraction en retournant à l'état gazeux.

13. Extrait au solvant : substance naturelle extraite par extraction liquide-liquide.

2.2. Les huiles essentielles

2.2.1. Procédés d'extraction des huiles essentielles

Les huiles essentielles sont une classe d'ingrédients

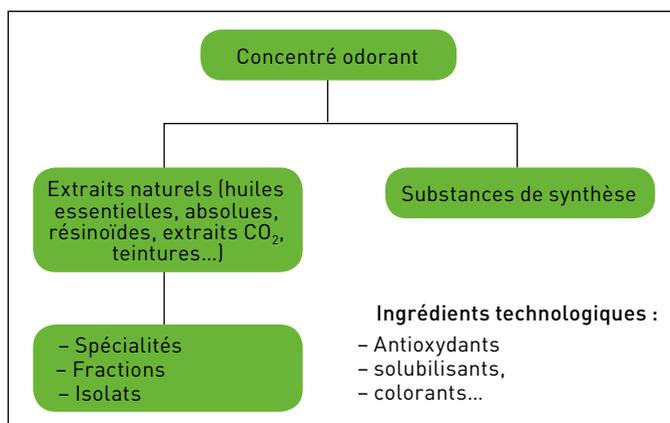


Figure 14

Classification des ingrédients d'un concentré odorant.



clairement définie par l'ISO¹⁴, qui stipule qu'elles sont obtenues à partir d'une matière végétale, fraîche ou sèche, par des techniques physiques de type entraînement à la vapeur ou hydrodistillation¹⁵, une technique mise en œuvre selon le principe

14. ISO : Organisme International de normalisation. L'ISO établit des documents qui fournissent les exigences (normes), des spécifications, des lignes directrices ou des caractéristiques à utiliser systématiquement pour assurer l'aptitude à l'emploi des matériaux, produits, processus et services.

15. Distillation : procédé de séparation de constituants par ébullition. Les produits les plus volatils s'évaporeront tandis que les moins volatils resteront piégés dans le réacteur.

de l'alambic¹⁶, ou par des méthodes d'expression mécaniques comme ce qui est utilisé pour les agrumes (Figures 15 et 16). Si l'on distille des agrumes, on perd la note fraîche recherchée, cette note zestée qu'on retrouve dans les colognes. Les procédés mécaniques cassent l'épiderme de la peau d'agrumes et laissent sortir l'huile essentielle, que l'on récupère à

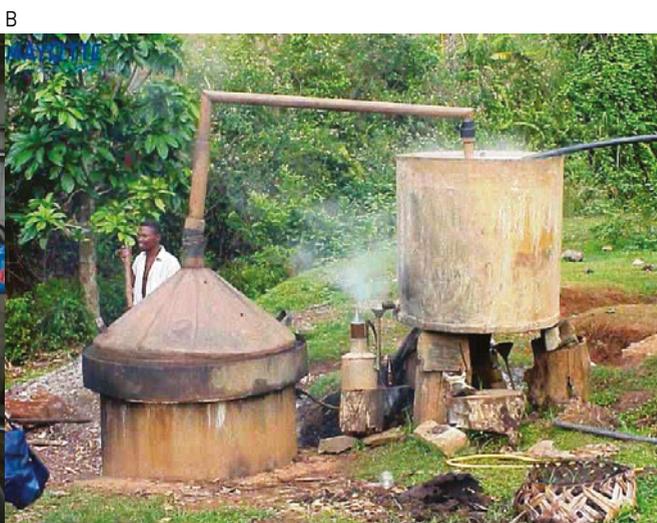
16. Alambic : appareil servant à la distillation, composé d'une chaudière soumise à chauffage et d'où les vapeurs se dégagent par le chapiteau, puis passent par un col-de-cygne pour gagner le réfrigérant formé par un serpentín refroidi par de l'eau ; les vapeurs d'huiles essentielles sont alors condensées et récupérées dans un récipient excentré.

Figure 15

Extraction d'huile essentielle d'agrumes.

Figure 16

A) Système d'extraction industriel ; B) système d'extraction artisanal.



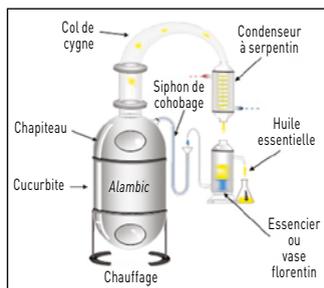


Figure 17

Schéma d'extraction d'huile essentielle par hydrodistillation/alambic.



Figure 18

Schéma d'extraction par entraînement à la vapeur.



Figure 19

On récupère l'huile essentielle sortant de l'essencier ; c'est la fin du système d'alambic.

température ambiante, et permettent de conserver la note fraîche. C'est ce qu'on appelle l'expression.

2.2.2. L'alambic : principe et historique

L'alambic fonctionne sur le principe de l'hydrodistillation. On mélange la matière première avec de l'eau et on chauffe ; l'eau entraîne les composés volatils par distillation azéotropique¹⁷, ce qui explique qu'on peut récupérer des composés qui ont des températures d'ébullition nettement supérieures à 100 °C. (Figure 17). À l'aide d'un essencier¹⁸, d'un vase florentin¹⁹, on sépare l'huile essentielle de l'eau, l'huile essentielle étant moins dense que l'eau. (Figure 18). Le principe de l'entraînement à la vapeur est le même à cela près que cette fois on va juste introduire directement la vapeur dans l'alambic (Figure 19), ce qui permet de moins chauffer et donc de diminuer le temps de contact entre l'eau et la matière première ; cette procédure élimine très souvent les défauts d'odeurs, notes de bouilli dues aux dégradations thermiques de certaines matières premières.

17. Distillation azéotropique : distillation d'un mélange azéotrope. Un azéotrope est un mélange de composition précise qui bout à une température différente des composés purs qui le constituent.

18. Essencier : récipient avec deux robinets, un situé en haut pour récupérer les huiles essentielles moins denses que l'eau, le deuxième pour vidanger l'eau servant à la distillation azéotropique.

19. Vase florentin : synonyme d'essencier.

Les huiles essentielles aujourd'hui peuvent être produites avec tous types d'équipements : aussi bien, dans des pays qui n'ont pas d'industrie, avec des systèmes d'alambic de fortune, qu'au même moment dans les pays modernes avec des alambics en inox avec tous les paramètres contrôlés : température, pression, le temps à l'échelle de la seconde. La Figure 20 est la photo d'un équipement de distillation du romarin en Tunisie ; la Figure 21, celle d'un



Figure 20

Un alambic artisanal produisant de l'huile essentielle de romarin en Tunisie.



Figure 21

Alambic industriel inox.


Figure 22

A) Moissonnage d'un champ de lavande ; B) couvercle de caisson de lavande permettant l'entraînement à la vapeur ; C) caisson de lavande à la distillerie prêt pour l'entraînement à la vapeur.

équipement type industriel d'une installation grasse.

Le cas de la lavande est emblématique des productions de plantes aromatiques et médicinales en France, qui sont fortement concurrencées par les pays à moindre prix, coût de main-d'œuvre et foncier moins chers. Pour les producteurs de plantes à parfums, il y a deux grandes stratégies de réponse : soit celle du très haut luxe, c'est-à-dire par convention avec une entreprise (LVMH et Chanel par exemple) sur de beaux produits comme la rose, le jasmin, la tubéreuse ou l'iris, à des prix de revient qui permettent à l'agriculteur de s'en sortir, soit la mécanisation extrême.

Aujourd'hui, l'exploitation de la lavande est plus proche de l'industrie des céréales que des faucheurs qui venaient faire des petits ballots de lavande. On envoie la lavande directement dans le caisson (Figure 22A), d'où l'entraînement à la vapeur se fait directement. À la distillerie, ce caisson est globalement soumis à la distillation (Figure 22B-C).

2.2.3. Modification des huiles essentielles par biocatalyse

On peut retravailler les huiles essentielles, les fractionner, en éliminer les composés gênants, modifier leur qualité olfactive par

des procédés physiques (distillation moléculaire) ou chimiques (transformation ou raffinage). À l'Institut de Chimie de Nice, nous avons aussi utilisé la biocatalyse²⁰ c'est-à-dire les enzymes de micro-organismes pour modifier certains composés. Cela a permis par exemple d'éliminer des composés toxiques ou indésirables comme l'eugénol dans l'huile essentielle de rose ou les atranols dans l'absolu de mousse de chêne. Cela a aussi permis d'améliorer les propriétés olfactives d'une huile essentielle peu intéressante olfactivement comme palmarosa ou d'une essence prisée comme celle issue du vétiver pour produire de l'acétate de vétiveryle naturel (Figure 23). La biocatalyse conserve la naturalité, elle n'utilise pas d'agents chimiques, des méthodes biochimiques à base de micro-organismes. Si des enzymes réagissent avec une huile essentielle, elles la transforment en un mélange

20. Biocatalyse : utilisation d'enzymes, catalyseurs naturels, dans une synthèse organique.

Figure 23

Objectifs de la modification enzymatique des huiles essentielles (HE).

Propriété visée : toxicité

Moyen : transformation spécifique de composés toxiques

Intérêt : lever les problèmes de restriction ou bannissement



Étude modèle : eugénol dans l'HE de rose

Propriété visée : qualité olfactive

Moyen : changement contrôlé de fonctions chimiques

HE étudiées : rose, bois de santal, patchouli, palmarosa, ...



Intérêt : nouvelles matières premières pour la parfumerie



Figure 24

A) Chauffage de matières végétales afin d'en extraire l'huile essentielle ; B) fleurs traitées afin d'extraire une huile essentielle ; C) matière végétale traitée sur solvant apolaire.

d'autres produits naturels. Le chimiste conserve ainsi toute la possibilité de moduler ces produits.

2.3. Les extraits au solvant

2.3.1. Des extraits au solvant vers l'absolue

À côté des huiles essentielles, le parfumeur utilise également les extraits au solvant. Les composés odorants sont faiblement polaires donc pour les extraire, on utilise des solvants faiblement polaires ou apolaires de type hexane ou éthers de pétrole, et on récupère ce qu'on appelle une concrète. La principale limitation de cette concrète, c'est qu'elle n'est pas soluble dans l'éthanol du fait de la présence des composés gras (triglycérides, acides gras et autres composés peu polaires comme les hydrocarbures et les pigments). On procède alors aux transformations suivantes : on solubilise la concrète à chaud dans l'éthanol, on refroidit pour faire précipiter tout ce qui n'est pas soluble dans l'éthanol, on filtre et on obtient un autre extrait formulable en parfumerie qui s'appelle une absolue (Figure 24).

2.3.2. Procédé industriel et éco-responsabilité

La Figure 25 montre un équipement pilote moderne, qui

préfigure un vrai outil industriel. Que l'huile essentielle soit connue depuis des siècles, l'extraction par solvant du début de l'ère industrielle ne signifie pas que les procédés utilisés soient restés inchangés. La chimie a évolué et la science a évolué. Les installations respectent aujourd'hui, de plus en plus, les douze principes de la chimie verte et les six principes de l'éco-extraction (Figure 26), qui définissent des pratiques respectueuses de notre environnement (Encart : « Les 6 principes de l'éco-extraction ») et jouent sur deux principaux leviers, l'énergie et les solvants.

Voici quelques exemples de techniques inspirées de ces principes.



Figure 25

Unité d'extraction pilote.

LES 6 PRINCIPES DE L'ÉCO-EXTRACTION

Principe 1 : Favoriser l'innovation par la sélection variétale et l'utilisation de ressources végétales renouvelables.

Principe 2 : Réduire la consommation d'eau aussi bien pour la distillation que pour la condensation.

Principe 3 : Réduire la consommation énergétique par l'assistance des technologies innovantes et favoriser la récupération d'énergie.

Principe 4 : Favoriser la création de coproduits au lieu de déchets pour intégrer la voie de la bio- ou agro- raffinerie.

Principe 5 : Réduire les opérations unitaires grâce à l'innovation technologique et favoriser les procédés sûrs, robustes et contrôlés.

Principe 6 : Privilégier un produit non dénaturé, biodégradable et sans contaminants.

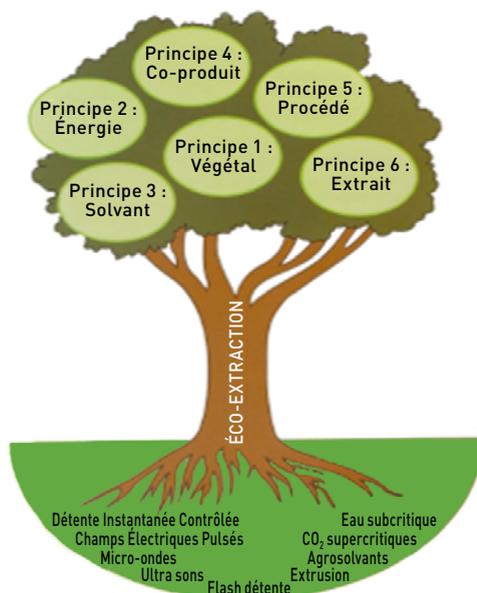


Figure 26

Les 6 principes de l'éco-extraction.

On peut utiliser le chauffage par micro-ondes (**Figure 27**) au lieu du chauffage traditionnel : au lieu de distiller une huile essentielle en six



Figure 27

Uтил de chauffage par micro-ondes utilisé pour distiller en peu de temps.

Source : Farid Chémat.

heures, on peut ainsi la distiller en trente minutes pour un rendement équivalent.

D'un autre côté, la principale difficulté de l'extraction au solvant est d'amener le solvant jusqu'au composé d'intérêt, mais celui-ci est piégé dans le végétal et il y a un certain nombre de parois, de membranes lipidiques à casser, une opération qui prend du temps et de l'énergie et pour laquelle l'utilisation des ultrasons se révèle extrêmement efficace (**Figure 28**).

En ce qui concerne le choix des solvants, on proscriit le plus possible les solvants d'origine fossile. C'est ainsi que l'utilisation du CO₂ supercritique s'est généralisée. Avec le même pouvoir d'extraction que les solvants apolaires, il



Figure 28

Uтил d'extraction à ultrason.

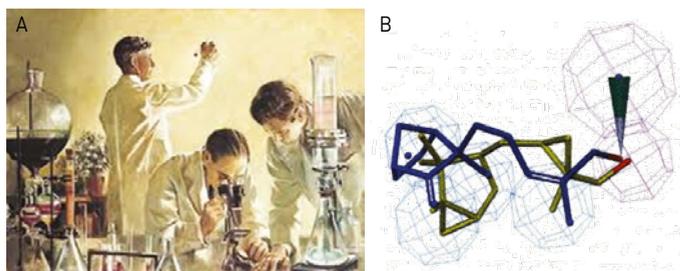


Figure 29

A) Chimiste réalisant une synthèse organique des premiers composés odorants (début xx^e siècle) ;
 B) olfactophore de molécules organiques odorantes.

constitue un solvant beaucoup plus « vert » pour les matières premières naturelles.

2.4. Ingrédients de synthèse

La synthèse chimique (Figure 29) a beaucoup apporté à la parfumerie, quoi que certaines publications en disent (Figure 30). Elle a pu être favorable à la biodiversité. Si on avait dû compter uniquement sur le santal pour produire les odeurs santalées, on aurait perdu le *santalum album*²¹ et amoindri la biodiversité. La chimie a également permis de trouver des substituants à des composés dont la toxicité avait été démontrée.



Figure 30

Couverture de journal sur les controverses d'odeur de synthèse.

La chimie permet aussi de contrôler l'isomérisation (la configuration, la structure géométrique) de certains composés, dont on sait qu'un seul des isomères a une odeur agréable. La carvone, par exemple, a deux isomères, l'un a une odeur agréable de menthe et l'autre une odeur de graines de carvi. Et dans certains cas, elle a apporté de la créativité au parfumeur, lui faisant produire des molécules qui n'existent pas dans la nature et dont les odeurs n'ont pas d'équivalent.

Historiquement, la synthèse chimique a suivi plusieurs démarches scientifiques. Dans un premier temps, elle a cherché à copier la nature. On a analysé les matières premières, comme la cannelle, la vanilline, pour identifier leur(s) principe(s) odorant(s), et la synthèse a su reproduire ces composés (Figure 31). Des procédés de production à grande échelle peuvent être mis en œuvre et changer l'utilisation du composé.

Puis les chimistes ont appris à produire des composés complètement nouveaux jamais identifiés dans la nature qui

21. *Santalum album* : arbre tropical, source du bois de santal et d'odeur santalée (boisée, chaude).

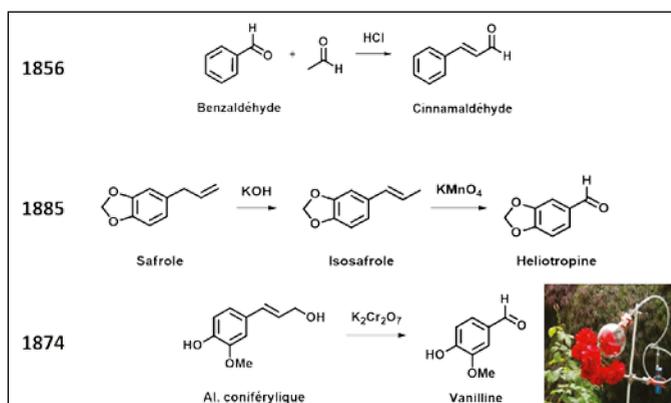


Figure 31

Premières synthèses organiques de composés odorants.

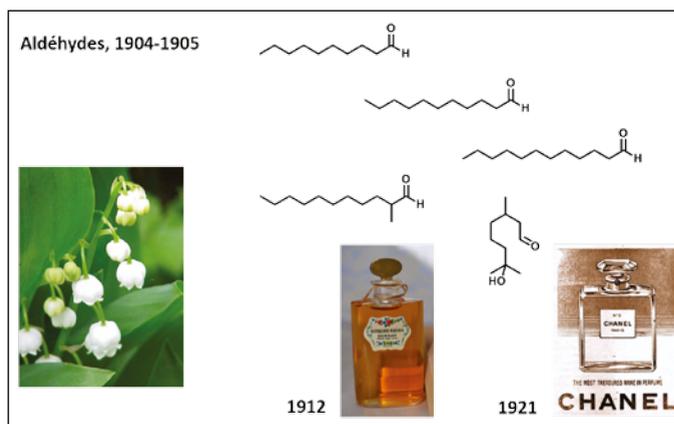


Figure 32

Des aldéhydes à chaînes longues odorantes ont permis des succès historiques en parfumerie.

ont permis d'avoir accès à d'autres notes (**Figure 32**). C'est le cas des aldéhydes à longues chaînes qui ont fait pour la chimie les gros titres avec Chanel N° 5, mais il existe de nombreuses autres molécules odorantes non naturelles.

La parfumerie moderne fait grand usage des analyses chromatographiques (**Figure 33**), qui permet de contrôler la qualité des parfums, mélanges de composés naturels et de composés synthétiques. La tâche du parfumeur est de jongler entre ces différentes matières premières pour composer son parfum. Il doit puiser dans les deux sources : il peut être

plus compliqué de reproduire en synthèse une molécule qu'on peut tirer de la nature relativement facilement alors qu'une molécule naturelle peut n'être que très difficilement disponible.

3 La chimie des odeurs

3.1. Relation structure-odeur

L'utopie du chimiste, travaillant en parfumerie, est de pouvoir prédire l'odeur d'une molécule uniquement à partir de sa structure moléculaire. Il faudrait pour cela maîtriser les relations entre les structures et la réponse

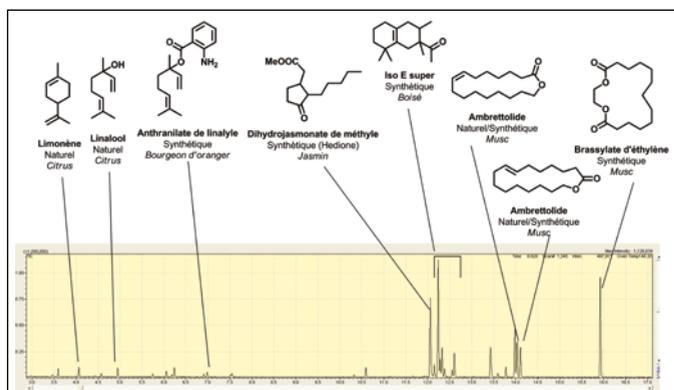


Figure 33

Analyse chromatographique avec identification des principaux composés.



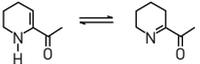
	pop-corn, rôti
	pop-corn, rôti
	pop-corn
	céréales, pop-corn
	rôti, pain, pop-corn
	pop-corn, pain

Figure 34

Tableau des molécules responsables de l'odeur du pop-corn.

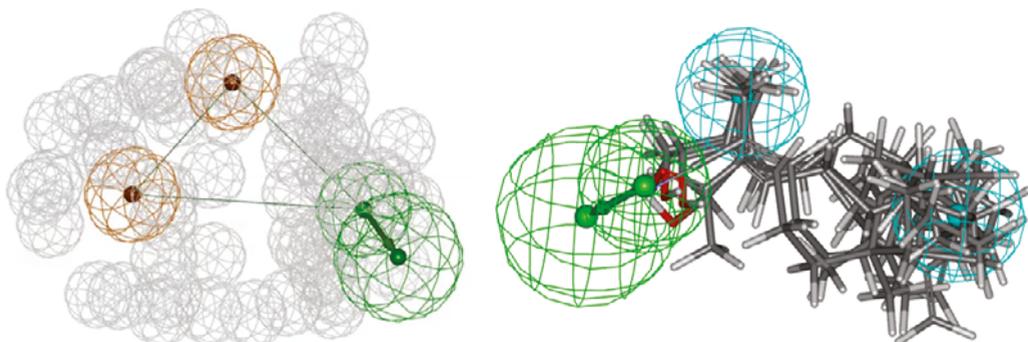
des récepteurs olfactifs. Une tâche encore loin d'être possible, malgré les immenses progrès réalisés ces dernières années. On en reste à des observations partielles, comme celles de l'odeur du pop-corn (Figure 34), dont on sait que le motif acétylpyrroline est responsable.

Une approche a été tentée en développant des modèles de type olfactophore²² (Figure 35). Ces méthodes sont celles mises en œuvre dans la chimie médicinale pour l'identification d'inhibiteurs pour

Figure 35

Exemples d'olfactophores qui reproduisent dans l'espace les caractéristiques chimiques que doit posséder une molécule active.

22. Olfactophore : décrit la disposition spatiale relative des groupes susceptibles d'interagir avec les récepteurs olfactifs.



certains types de cibles biologiques. Une fois le groupement fonctionnel qui conduit à cette odeur défini avec sa structure géométrique associée, on peut en essayer des variantes, moduler et produire de nouvelles molécules odorantes.

Mais la nature est complexe. Parmi les molécules à odeurs musquées présentées sur la Figure 36, il y a deux composés complètement différents qui pourtant ont la même odeur (Figure 37). D'un autre côté, on retrouve par contre des homologues qui sont très proches et qui ont des odeurs très différentes (Figure 38).

Le chemin est encore long entre ceux qui savent créer la molécule, comprendre les relations propriétés/structures, et ceux qui comprennent la physiologie de l'olfaction. La capacité de prévoir a priori la caractéristique d'une molécule est encore bien éloignée.

3.2. Synthèse des composés odorants

3.2.1. De nouvelles odeurs « par hasard » : l'exemple de la calone

La génération de composés odorants peut être inspirée

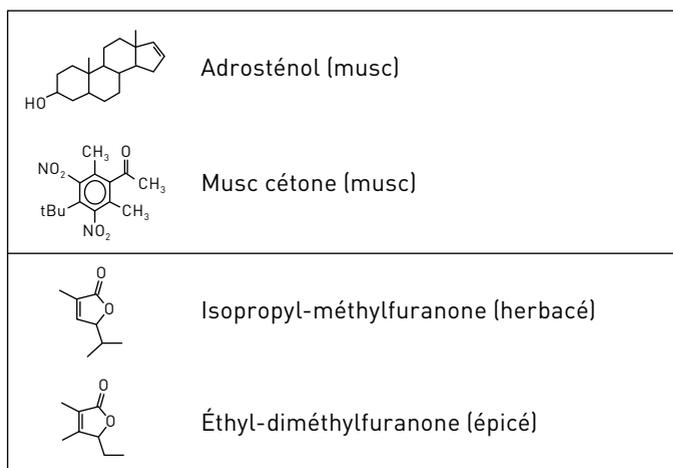


Figure 36

Exemples de molécules musquées mais à structures différentes, et de molécules à structures similaires mais à odeurs différentes.

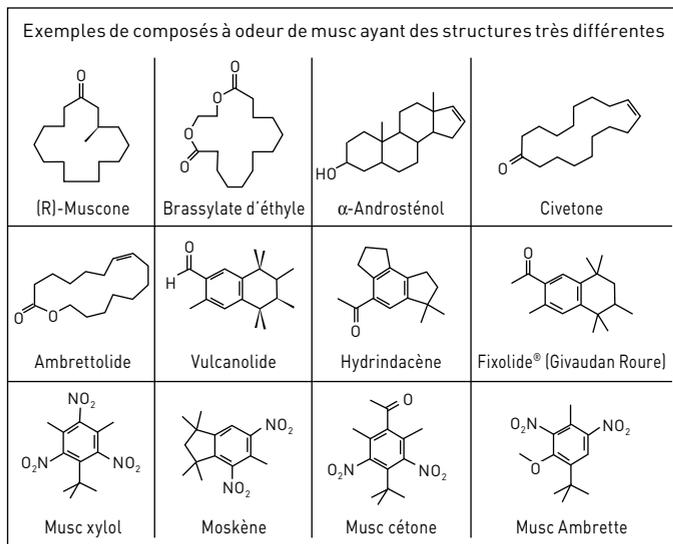


Figure 37

Molécules à odeur musquée mais à structures différentes.

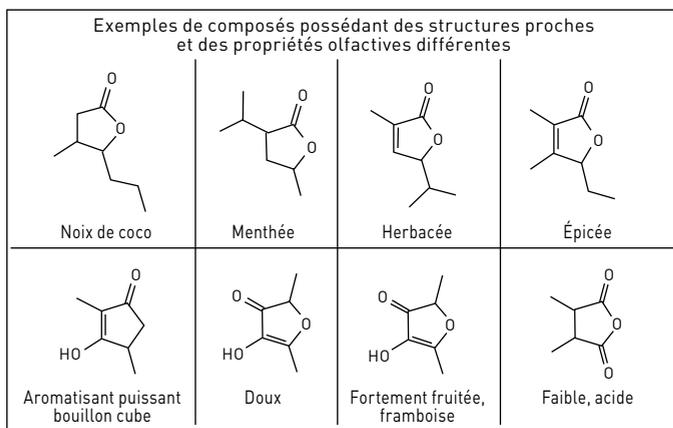


Figure 38

Molécules à structures similaires mais à odeurs différentes.

par la nature, mais elle peut aussi être le fruit d'un pur hasard, comme cela a été le cas pour la caloneTM. La molécule de calone, présente dans tous les parfums marins, iodés, très « tendance » dans les années 1990-2000 avec comme précurseur l'Eau d'Issey, d'Issey Miyake, apporte une note nouvelle, mélange d'odeur iodée, melon, pastèque... une note olfactive très particulière qui n'existe pas dans la nature. Elle n'a pas du tout été découverte par des parfumeurs avec l'objectif de faire des parfums mais par une équipe de Pfizer, une industrie pharmaceutique. Au détour d'une synthèse (Figure 39), dans un travail qui concernait les anxiolytiques, les chercheurs ont obtenu un composé marqué par cette odeur particulière et ont décidé de l'exploiter pour cette propriété. Pfizer a alors créé une division parfumerie où ils ont utilisé cette molécule sans équivalent dans la nature (Figure 40).

3.2.2. Synthèse stéréosélective, contrôle de la géométrie de la molécule

La chimie de synthèse permet de contrôler la stéréochimie

d'une molécule par exemple, par catalyse stéréosélective. C'est une capacité extrêmement précieuse car les propriétés physiologiques de stéréoisomères – ici leur odeur – peuvent être très différentes. La Figure 41 donne un exemple pour la synthèse d'une molécule odorante jasminée.

La synthèse part généralement de composés issus de la pétrochimie, mais elle peut également partir d'un composé naturel et lui faire subir des transformations pour fournir le produit aux caractéristiques recherchées complètes, ce qu'on appelle l'hémisynthèse. Voici un exemple de la synthèse d'une molécule odoriférante réalisée à partir du naturel. On part d'un précurseur naturel et avec l'aide d'une catalyse enzymatique²³, on produit la β -ionone (Figure 42) à odeur de fruit rouge et présentant un seuil de perception très bas. De la même façon, à partir du valencène, tiré des huiles essentielles d'agrumes, on peut obtenir la nootkatone,

23. Enzyme : protéine accélérant des réactions chimiques.

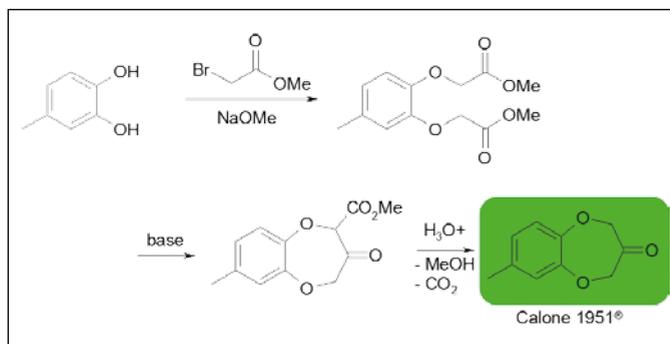


Figure 39

Synthèse de la calone, molécule odorante.

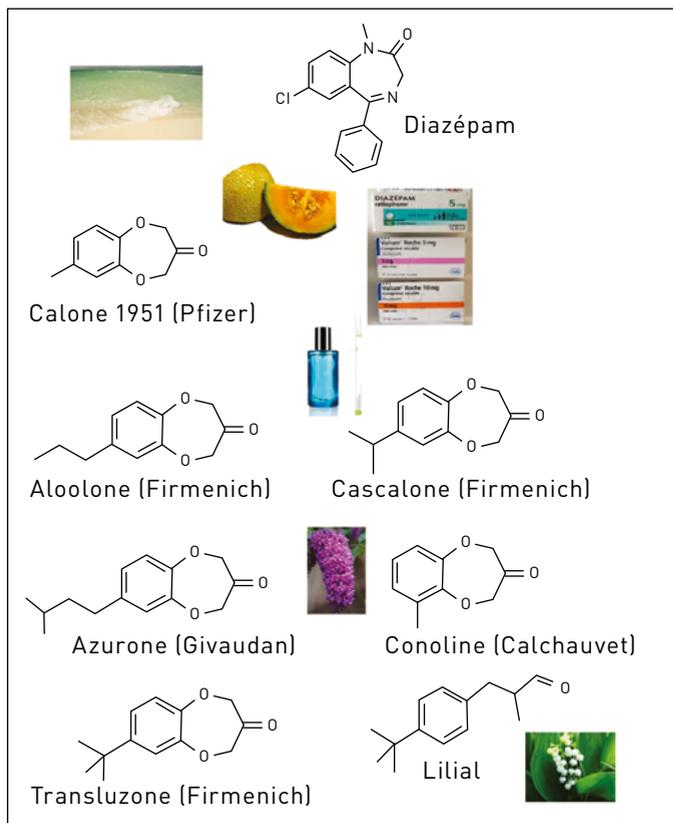


Figure 40

Parfums contenant la calone et analogues.

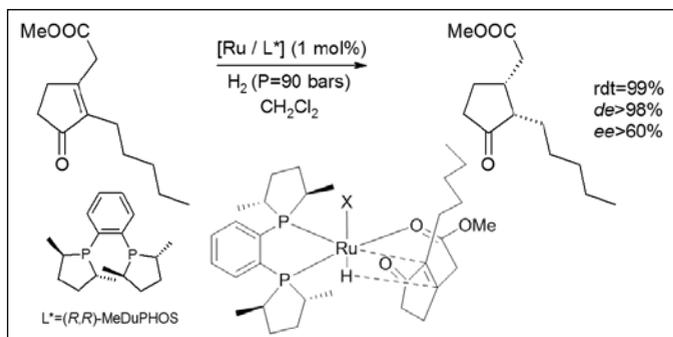


Figure 41

Synthèse stéréosélective de molécule odorante jasminée. La structure du complexe réactionnel permettant la stéréosélectivité est montrée en encadré.

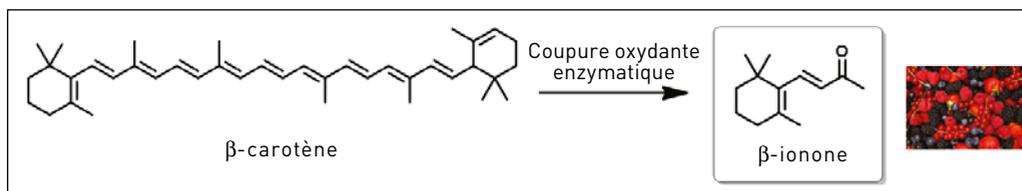


Figure 42

Synthèse de la β -ionone à partir de β -carotène naturel.



Voie enzymatique :

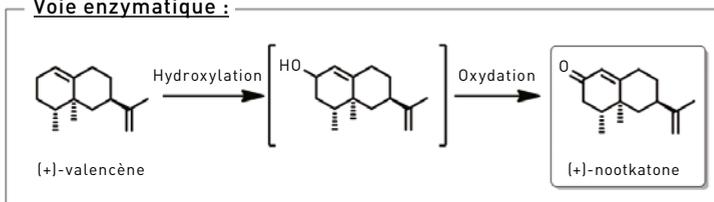


Figure 43

Synthèse de nootkatone à l'odeur de pamplemousse à partir de valencène, issue d'huile essentielle naturelle.

à odeur de pamplemousse (Figure 43).

L'ambre donne un parfum très populaire dont l'histoire est intéressante. Le principe odorant de la teinture (macération de la matière première) d'ambre est l'ambrox, dont la structure moléculaire est représentée sur la Figure 44.

Traditionnellement, la source de l'ambrox était le bloc d'ambre, concrétion pathologique produite par le cachalot et récolté sur les côtes de l'Océan Atlantique. Le composé qu'on en extrait n'est pas odorant, c'est quand il se dégrade qu'il forme ce composé à l'odeur ambrée très particulière qui intéresse la parfumerie, l'ambrox.

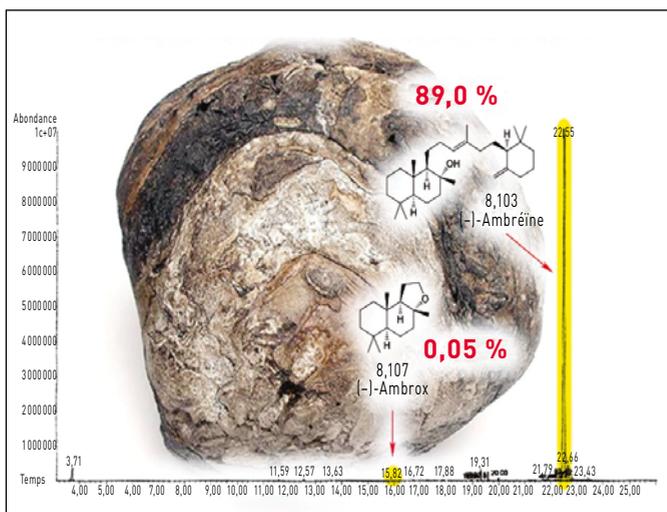
Aujourd'hui, on respecte la biodiversité et le cachalot !

On a recours à la chimie de synthèse – plus précisément à l'hémisynthèse – pour fabriquer ce composé à l'odeur si recherchée. Le précurseur de l'ambrox est le sclaréol, une molécule naturelle produite par la sauge sclarée bien connue en Provence et qui est la troisième plante à parfum en France. Par traitement à l'hexane de cette sauge sclarée, on obtient un extrait riche en sclaréol. Par des réactions d'oxydo-réduction relativement simples, on transforme le sclaréol en ambrox (Figure 45).

Une technique génétique de fabrication du sclaréol a été développée par les scientifiques de la société Firmenich. On est capable de prélever dans la sauge sclarée le

Figure 44

Bloc d'ambre d'où est tiré l'ambrox, le composé à odeur d'ambre. Bien qu'en toute petite quantité (0,05 %), il donne son odeur à la teinture d'ambre.



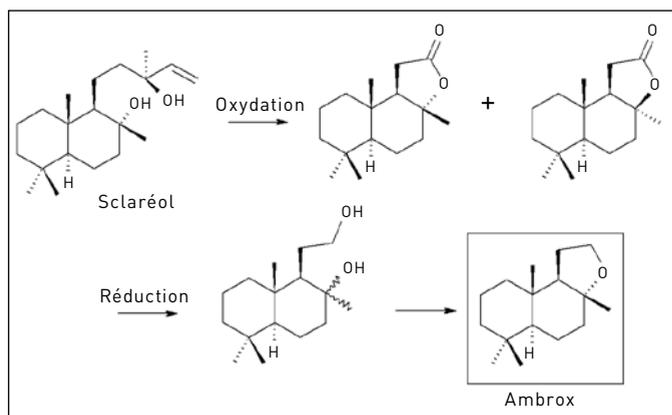


Figure 45

Synthèse de l'ambrox à partir de sclaréol, tiré de la sauge sclarée.

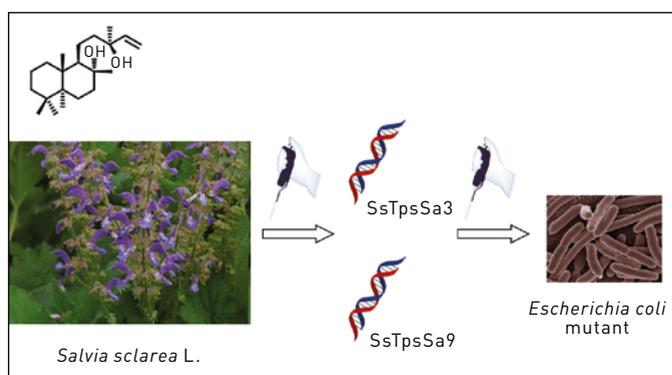


Figure 46

Mécanisme de prélèvement et surexpression du gène de sauge sclarée producteur de sclaréol.

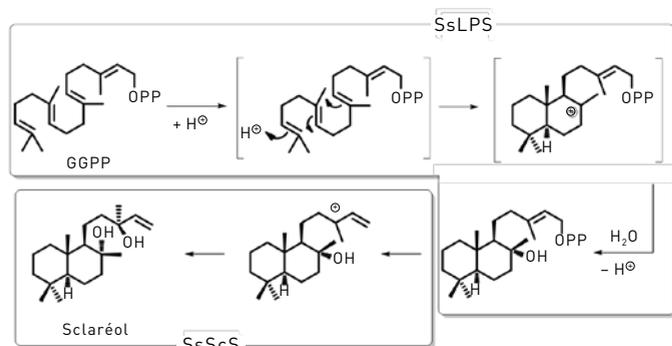


Figure 47

Processus biosynthèse vers le sclaréol à partir du géranylgeranyldiphosphate (GGPP).

SsLPS = Salvia sclarea Labdenediol diphosphate synthase
SsScS = Salvia sclarea Sclaréol Synthase

gène qui permet la production du sclaréol (Figure 46). On peut transférer ce gène dans un micro-organisme (par exemple *Escherichia Coli*) et le faire surexprimer (Figure 47). Une version un peu différente,

utilisant un OGM, permettrait de modifier le patrimoine génétique de la sauge sclarée pour qu'elle produise encore plus de sclaréol, voire directement de l'ambrox, mais cela n'est pas du tout d'actualité.

Molécules odorantes, hier et toujours

L'emprise des odorants et des odeurs sur nos sociétés à travers les âges ne se dément pas. Le phénomène de la consommation, même, l'accentue. Mais le sens de l'odorat est encore loin d'avoir révélé tous ses mystères.

La science de l'olfaction évolue beaucoup ; on est passé de l'empirisme à la rationalisation. L'époque actuelle est charnière tant pour la conception, la synthèse ou la diffusion des nouveaux parfums. Cela amène à réexaminer tous les produits, les soupçonner à priori sur leurs effets sur la santé ou l'environnement, reformuler les parfums, proposer des nouvelles odeurs. L'impératif est d'évoluer pour rester en conformité avec des contraintes réglementaires qui sont de plus en plus fortes. Pour les professionnels de l'odeur, elles construisent des conditions compliquées, un effet indirect du succès des scientifiques de tous horizons, de la physiologie de l'olfaction jusqu'au chimiste et au parfumeur, qui ne cessent d'innover.