

L'effet désodorisant des huiles essentielles

Texte original anglais : Dr Sylvain Savard, Centre de recherche industrielle du Québec
Traduction et révision : Dr Urs A. Niggli, Berne

Introduction

Bon nombre de systèmes désodorisants utilisent des substances odorantes pour couvrir les odeurs désagréables, par opposition aux systèmes, qui neutralisent activement les mauvaises odeurs, en combinant leurs particules à l'odeur, pour la modifier ou la détruire. AirSolutions® appartient au deuxième type. Il utilise les huiles essentielles comme substances actives. Ces substances odorantes proviennent du règne végétal. Elles sont réactives et de ce fait, elles sont non seulement capables d'entrer en réaction chimique avec des molécules odorantes, mais également de les décomposer ou de les transformer de telle manière, qu'elles ne sont plus perçues comme malodorantes. En plus, les huiles essentielles odorantes diffusent une odeur agréable.

Huiles essentielles

Le terme 'huiles essentielles' est une dénomination collective pour toutes les substances odorantes, qui peuvent être isolées au départ de végétaux. Ce sont des combinaisons organiques, souvent apolaires et très volatiles. On en compte un grand nombre parmi la flore : beaucoup de plantes, telles que les épices et les fruits, que l'homme qualifie d'odorantes, contiennent des huiles essentielles. La plupart du temps, elles se présentent sous forme de mélange de plusieurs composants. Depuis la nuit des temps, l'homme utilise les huiles essentielles comme substances odorantes. De nos jours encore, une sélection de ces matières naturelles entre, individuellement ou sous forme de mélange, dans la composition de parfums, de produits cosmétiques, de substances odorantes ou aromatiques. Techniquement, l'extraction des huiles essentielles des matières végétales se fait par isolation, notamment par la méthode douce de la distillation à la vapeur d'eau.

Notons cependant que la synthèse chimique permet également de produire des huiles essentielles, identiques aux huiles naturelles. Les huiles essentielles constituent un groupe de matières naturelles organiques, comptant environ 8000 représentants, avec une faible masse moléculaire et différents groupes fonctionnels. Grâce à la diversité de leurs propriétés, on peut observer une différence de comportement dans les réactions chimiques et une réactivité, qui dépasse la moyenne. Ces deux propriétés, c.-à-d. leur volatilité et leur réactivité, en font des partenaires idéaux dans les réactions avec des substances odorantes dans la guerre contre les mauvaises odeurs ambiantes. Dans les huiles essentielles, on rencontre des substances appartenant aux classes suivantes :

1. Ester:	$R^1-COO- R^2$
2. Ether:	$R^1-O- R^2$
3. Oléfines:	$R^1-HC=HC- R^2$

4. Aldéhydes:	R-CHO
5. Cétones:	R¹-CO- R²
6. Alcools:	R-OH
7. Acides carboxyliques:	R-COOH
8. Amines:	R-NH₂
9. Combinaisons α, β -insaturées	R-HC=CH-CHO
10. Aromates:	p.ex. dérivés du benzène C₆H₆

R = R¹ = R² = résidus d'hydrocarbures

Comparativement, les alcools, les acides carboxyliques, les amines, les combinaisons α, β -insaturées et les combinaisons à liaisons doubles conjuguées possèdent une réactivité similaire. Les plus éminents représentants de cette classe de substances sont par exemple le géranol (alcool), l'acide butyrique (acide carboxylique), la n-butylamine (amine) et l'aldéhyde cinnamique (combinaison α, β -insaturée). Un grand nombre d'huiles essentielles comportent plusieurs groupes fonctionnels. L'eugénol, par exemple, se compose principalement d'essence de girofles, d'un groupe méthoxyle, d'une liaison double isolée et d'un composé cyclique aromatique. Le principe neutralisant des odeurs des huiles essentielles est assuré principalement par les acides carboxyliques et les amines, et ce en raison de leurs propriétés chimiques.

Processus physico-chimiques

Pour permettre aux huiles essentielles de développer pleinement leur potentiel désodorisant, elles doivent d'abord être finement réparties dans l'air. Ceci se fait par vaporisation en fin brouillard d'un mélange d'eau et d'une huile essentielle. L'aérosol ainsi obtenu possède une grande surface spécifique et partant une grande surface de contact par rapport aux molécules odorantes à éliminer. La probabilité de 'collisions efficaces' entre les gouttelettes d'aérosol et les molécules gazeuses, qui constituent la condition impérative pour l'obtention de réactions chimiques, se trouve ainsi considérablement accrue.

Pour se faire une idée plus précise du modèle de l'aérosol, il suffit de se représenter que la vaporisation d'un mélange eau/huile produit des gouttelettes sphériques d'eau, recouvertes d'une pellicule d'huile essentielle, qui possède un poids spécifique inférieur. On obtient ainsi la grande surface de contact dont il était question précédemment. On a constaté que des gouttelettes d'un diamètre de 5 – 15 μm possèdent une surface de contact maximale entre l'huile essentielle et les molécules odorantes dans l'air. En plus, les gouttelettes de cette taille ont l'avantage de rester suspendues très longtemps dans l'air. Cela peut s'expliquer par l'équilibre entre la force gravitationnelle et la force ascensionnelle. Ce qui permet de garantir une longue durée d'efficacité de tels brouillards.

La charge électrostatique à la surface des gouttelettes d'aérosol favorise encore les collisions efficaces avec les molécules odorantes. Dans une première phase, les molécules odorantes sont adsorbées pour réagir ensuite avec les substances des huiles essentielles. La réactivité de molécules odorantes diffère principalement selon leur structure chimique. Beaucoup de combinaisons réagissent rapidement, alors que d'autres réagissent plutôt lentement et favorisent ainsi l'effet d'adsorption avec l'aérosol. A partir du moment où les molécules gazeuses sont

emprisonnées dans les gouttelettes d'aérosol, elles échappent aux systèmes sensoriels, comme l'odorat, et ne sont plus perceptibles.

Etant donné que les particules d'aérosol dépassent la taille des molécules gazeuses dans leur expansion, leur poids n'augmente guère pendant leur durée d'activité et leur efficacité reste assurée pendant un laps de temps assez long. Après un certain temps, l'aérosol peut se volatiliser ou s'écrouler. Cet écroulement se produit surtout lors d'un changement des conditions atmosphériques ambiantes, quand les fines particules d'origine se condensent pour former des gouttelettes plus importantes, qui finissent par descendre en raison des effets gravitationnels.

Mécanismes en jeu pendant la neutralisation des odeurs

La description suivante concerne une série de processus physico-chimiques, qui sont essentiels pour le contrôle et l'élimination des odeurs. Processus de décomposition chimiques : les processus de décomposition induisent une destruction non spécifique des substances, qui causent des mauvaises odeurs. Les processus de décomposition se font par oxydation, par exemple. Cela peut se faire dans des incinérateurs, par oxydation sur des surfaces incandescentes ou à l'aide d'oxydants chimiques, tels que le gaz chloré, l'ozone ou le permanganate de potassium. La décomposition au moyen de l'oxygène de l'air est également un processus important. Par ailleurs, on peut imaginer d'autres processus de décomposition à l'aide d'autres agents, qui ne font partie des oxydants. L'oxydation thermique compte parmi les plus anciennes méthodes désodorisantes et qui, actuellement, se fait généralement à l'aide de catalyseurs.

La dilution atmosphérique est la manière la plus simple, la plus économique et, malheureusement, la plus fréquente d'éliminer des gaz industriels par exemple. Dans ce cas, les gaz malodorants sont dilués jusqu'à ce que leur concentration descende au-dessous des limites acceptées ou des seuils de perceptibilité. Actuellement, ce domaine est souvent soumis à des prescriptions légales.

La condensation. On parle de condensation au niveau moléculaire, lorsque les molécules réagissent entre elles pour former un nouveau produit. Ainsi, les molécules odorantes sont à même de réagir avec une espèce réactive en formant une nouvelle combinaison. Souvent, ces produits de la condensation sont inodores. Mais chaque réaction peut également produire des combinaisons à l'odeur agréable. La réaction d'alcools et d'acides carboxyliques produisent souvent des esters odorants par exemple. La méthode de la condensation est considérée comme une des manières les plus efficaces dans l'élimination des mauvaises odeurs.

La méthode interférentielle est mieux connue sous le nom de 'paire chimique' de Zwaardemaker. Pour l'élimination des odeurs, on ajoute à une substance malodorante une matière appelée 'adversaire'. Dans ce cas, le phénomène de l'élimination de l'odeur repose sur le fait que les substances interfèrent et ne peuvent plus être perçues par l'odorat. Cependant, les méthodes de mesure physico-chimiques ne permettent pas de constater une diminution des substances en cause.

L'adsorption et l'absorption sont également des méthodes importantes pour maîtriser les odeurs. Dans ce processus, les molécules odorantes sont fixées sur la surface de matériaux appropriés ou combinées avec ces derniers. Parmi les substances utilisées, on compte l'oxyde d'aluminium, le silicagel et le charbon actif.

La catalyse chimique a pour effet de réduire l'énergie d'activation des réactants impliqués dans une réaction. Les catalyseurs favorisent et

accélèrent les transformations chimiques. De même, les catalyseurs sont en mesure de forcer une réaction entre matériaux peu réactifs, alors que, dans des conditions 'normales', aucune réaction ne se produirait. Les catalyseurs sortent toujours intacts d'une réaction et ne s'épuisent jamais. En règle générale, leur efficacité se limite spécifiquement à certains types de réactions. Dès lors, ils ne peuvent participer qu'à la transformation de certains types de substances. Les oxydations à l'aide de l'oxygène de l'air sont des réactions typiques, qui se produisent par catalyseurs. A l'aide de processus catalytiques, il est possible de transformer des substances odorantes. Dans la plupart des cas, on conduit des mélanges de gaz sur des surfaces catalytiques.

La condensation (physique) d'émissions humides et chaudes permet de réduire les odeurs. Les substances, gazeuses au départ, sont condensées à l'aide d'eau et quittent ainsi leur phase gazeuse. Pour utiliser cette méthode, il est indispensable que les combinaisons à éliminer soient solubles dans l'eau. La seule élimination de l'eau des émissions précitées peut déjà mener à une réduction des odeurs.

Le contrôle sur site d'émissions industrielles englobe toutes les mesures d'optimisation dans les processus industriels, afin d'éviter la production même de mauvaises odeurs. Le plus souvent, ces mesures entraînent des investissements considérables en matière de recherche et de développement.

Les mesures, qui empêchent la perception des odeurs et lors desquelles on ajoute des substances capables de paralyser ou d'anesthésier l'organe sensoriel humain, bien qu'imaginables, ne peuvent certainement pas être considérées comme des méthodes sérieuses pour maîtriser les mauvaises odeurs. Les huiles essentielles réunissent plusieurs des mécanismes précités : réactions de décomposition, condensation chimique, interférence et catalyse chimique. Ces propriétés distinguent les huiles essentielles des systèmes traditionnels, qui se contentent de couvrir les mauvaises odeurs, selon l'usage existant depuis des siècles. Trois principes sont à la base des mécanismes cités : (1) les forces de Van der Waals, (2) la formation de paires selon Zwaardemaker et (3) les réactions chimiques. Les forces de Van der Waals sont essentiellement responsables pour les processus d'adsorption et d'absorption, alors que le principe de Zwaardemaker constitue la base des processus interférentiels. Comme réactions chimiques, on peut considérer tous les processus, qui provoquent des transformations substantielles (p. ex. processus de décomposition, de condensation et de catalyse). Le tableau suivant indique les mécanismes actifs probables, selon lesquels les substances malodorantes mentionnées sont éliminées par des huiles essentielles.

Substance malodorante	Processus
Mercaptan allylique	Décomposition
Mercaptan amylique	Décomposition
Ammoniaque	Réaction de condensation
Mercaptan benzylique	Décomposition
Butylamine	Réaction de condensation
Cadavérine (1,5-Pentanediamine)	Réaction de condensation
Chlore	Décomposition
Chlorphénol	Combinaison
Mercaptan crotylique	Décomposition

Dibutylamine	Réaction de condensation
Diisopropylamine	Réaction de condensation
Diméthylamine	Réaction de condensation
Sulfure de diméthylique	Décomposition
Sulfure de diphénylique	Décomposition
Ethylamine	Réaction de condensation
Mercaptan éthylique	Décomposition
Acide sulfhydrique	Décomposition
Indole	Réaction de condensation
Méthylamine	Réaction de condensation
Mercaptan méthylique	Décomposition
Mercaptan propylique	Décomposition
Putrescine (1,4-Butanediamine)	Réaction de condensation
Pyridine	Réaction de condensation
Scatole (3-Méthylindole)	Réaction de condensation
Dioxyde de sulfure	Décomposition
t-Mercaptan butylique	Décomposition
Triéthylamine	Réaction de condensation
Thiocrésol	Décomposition
Thiophénol	Décomposition
Styrène	Absorption

Principes de Zwaardemaker et de Van der Waals

C'est vers la fin du 19^{ème} siècle que le scientifique flamand Zwaardemaker décrit déjà un phénomène, selon lequel deux odeurs différentes interagissent. Il constata qu'une 'paire spécifique' d'odeurs ('odeurs opposées'), mélangées selon un rapport déterminé, cause une élévation du seuil de perception de l'odorat humain. Cela signifie que l'intensité de l'odeur du mélange est inférieure à celles des deux odeurs isolées. En particulier, lors d'expériences dans des plages de concentration proches du seuil sensoriel, on a pu constater une disparition complète de l'odeur. A l'époque déjà, Zwaardemaker s'est servi des effets des huiles essentielles. Actuellement, on peut constater que ce sont ces mêmes substances, qui neutralisent efficacement les odeurs selon le principe décrit par Zwaardemaker. Cette méthode est également connue sous la dénomination de 'méthode interférentielle'.

Le chercheur allemand Van der Waals décrit les forces du même nom en l'an 1873. Elles mentionnent les interactions apolaires entre des molécules, qui se manifestent par leur tendance de se lier entre elles, sans pourtant entrer en réaction chimique. En présence de ces forces, les

molécules odorantes sont adsorbées sur les aérosols composés d'eau et d'huiles essentielles ou sont absorbées par eux. De ce fait, les forces de Van der Waals constituent le moteur du premier contact des réactants, qui peuvent ensuite réagir entre eux. En outre, les molécules odorantes échappent à la perception sensorielle dès qu'elles sont liées aux aérosols.

Réactions chimiques entre gaz odorants et huiles essentielles

Les réactions chimiques entre les gaz odorants et les huiles essentielles occupent une place importante dans l'élimination des odeurs et sur ce point, elles se distinguent des systèmes traditionnels dans la lutte contre les mauvaises odeurs. En cas de réaction chimique, les odeurs sont non seulement couvertes, mais activement éliminées. Ces réactions donnent naissance à des produits, qui sont inodores ou qui présentent des senteurs différentes. Les huiles essentielles sont particulièrement efficaces dans l'élimination de l'acide sulfhydrique, l'ammoniaque, les amines, les mercaptans et le dioxyde de soufre.

La destruction chimique de l'acide sulfhydrique est l'exemple classique du processus de décomposition en se servant de l'effet catalytique des huiles essentielles. Les équations suivantes sont simplifiées et non corrigées au niveau stœchiométrique :

$R-NH_2 + H_2S$	$R-NH_3^+ + SH^-$
$R-NH_3^+ + SH^- + O_2 + H_2O$	$R-NH_3^+ + SO_4^{2-} + OH^-$
$R-NH_3^+ + SO_4^{2-} + OH^-$	$R-NH_2 + SO_4^{2-} + H_2O$

Sachant que :

$R-NH_2$ = huile essentielle avec fonction d'amine

H_2S = acide sulfhydrique (en forme gazeuse)

O_2 = oxygène atmosphérique

SO_4 = ion de sulfate

H_2O = eau

OH^- = ion d'hydroxyde

SH^- = ion de sulfure d'hydrogène

En observant le résultat brut de cette réaction, on peut constater que l'acide sulfhydrique est transformé en sulfate, alors que la fonction d'amine de l'huile essentielle ressort inchangée de la réaction. Elle a donc agi comme catalyseur.

Une réaction entre l'acide carboxylique et l'ammoniaque illustre une réaction de condensation possible. Comme mentionné précédemment, les réactions de condensation sont des processus efficaces dans la neutralisation des odeurs.

$R^1-COOH + NH_3$	$R-COONH_4$
-------------------	-------------

sachant que :

R-COOH = huile essentielle avec fonction d'acide carboxylique

NH₃ = ammoniacque (en forme gazeuse)

R-COONH₄ = oxygène atmosphérique

La réaction d'un acide carboxylique (acide acétique dans ce cas) sur un alcool (méthanol dans ce cas) avec formation d'un ester est un autre genre de condensation. La plupart des esters dégagent des odeurs agréables.



sachant que :

R¹-COOH = huile essentielle avec fonction d'acide carboxylique

R²-OH = alcool responsable de l'odeur

R¹-COOR² = ester

H₂O = eau

Résumé

La méthode de l'élimination des odeurs par l'utilisation d'huiles essentielles a fait ses preuves depuis longtemps. Cependant, le fait que des composants d'huiles essentielles sont impliqués activement dans l'élimination des odeurs, est une découverte relativement récente. Il est possible de démontrer un grand nombre de mécanismes où les réactions chimiques, en combinaison avec des processus physiques, revêtent une importance majeure. D'une part, les substances odorantes peuvent être liées par des huiles essentielles finement réparties dans l'air, d'autre part, elles peuvent être transformées chimiquement, comme le démontrent les mesures.

La perception subjective d'odeurs peut être influencée par la formation de paires, dites de Zwaardemaker. On constate alors une diminution, voire une disparition de l'odeur, sans réduction importante de la concentration des matières odorantes. Le masquage des odeurs doit également être rangé dans le domaine de la perception subjective des odeurs. Dans le cas des huiles essentielles, celui-ci constitue un phénomène secondaire agréable. Dans leur globalité, les huiles essentielles sont donc d'une efficacité extrême quand il s'agit de réduire les odeurs. Différents essais pratiques ont démontré qu'en mélangeant adroitement les huiles essentielles, il est possible d'adapter et d'optimiser les effets par rapport à des émissions spécifiques d'odeurs.

D'une part, les huiles essentielles sont d'une extrême efficacité dans l'élimination des odeurs, d'autre part elles ne sont guère inquiétantes au niveau toxicologique. En outre, leur utilisation est simple et peu coûteuse,

si on les compare aux mesures désodorisantes traditionnelles. Dans les petites comme dans les grandes entreprises, les huiles essentielles peuvent servir seules ou comme complément aux mesures traditionnelles d'épuration de l'air.