

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique – Alger
Département de Génie Chimique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Projet de Fin d'Etude

Thème :

Contribution à la modélisation du
transfert de matière lors de
l'hydrodistillation des huiles essentielles

Dirigé par :

Pr. BENYOUSSEF E-H

Présenté par :

LOULOU Farah

LAKHBAT Manel

Soutenu le 29 Juin 2011 devant le jury composé de :

Pr CHITOUR C-E.Président
Pr DERRICHE R.Examineur
Pr CHARCHARI S.....Examineur
Pr BENYOUSSEF E-H.....Rapporteur

Promotion 2011

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de valorisation des énergies fossiles, département de Génie Chimique de l'École Nationale Polytechnique d'Alger, sous la direction de Monsieur E.H Benyoussef, professeur à l'École Nationale Polytechnique.

Nous tenons en tout premier lieu à remercier chaleureusement Monsieur E.H Benyoussef, sans ses conseils et ses encouragements, ce présent travail ne serait pas prêt en temps utile.

Il nous est particulièrement agréable de lui adresser nos vifs remerciements pour son assurance, sa modestie, sa patience et sa totale disponibilité tout au long de la conception de ce projet, ce fut un véritable plaisir de travailler avec lui.

Nous tenons également à remercier :

Monsieur C.E Chitour, professeur à l'École Nationale Polytechnique qui nous a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury.

Madame S. Charchari, professeur à l'École Nationale Polytechnique et Madame R. Derriche, professeur à l'École Nationale Polytechnique qui ont accepté de juger ce travail.

Nous ne pouvons terminer ces remerciements sans y inclure l'ensemble des enseignants du département de Génie Chimique, pour leur qualité d'enseignement.

Dédicaces

À mes très chers parents, Larbi et Yasmina

À ma très chère et adorable petite sœur Afiane

Pour l'amour qu'ils m'ont témoigné, et le soutien qu'ils m'ont apporté

À la mémoire de mon grand-père Ismail et mon oncle Rabah

À Mon grand-père Biba

À mes grands-mères que j'aime tendrement

À toutes mes tantes et mes oncles spécialement Malika « Amitou »

*À toutes mes cousines et cousins spécialement Abd el Moudjib, Bilel,
Asma, Sarah, Imène, Ferial*

À toute la famille Loulou et Bousekrou

*Je tiens à remercier une personne très particulière pour moi et qui est toujours
à mes côtés Manel*

À mes amis(es)

À tous ceux qui me sont chers.

*Je dédie ce modeste travail,
en signe de reconnaissance
et de profonde
affection*

Turak

À la mémoire de ma mère

À mon père qui m'a tant donné

À ma tendre grand-mère qui a tout sacrifié pour me voir réussir

À tata Safia qui m'a toujours soutenu

À mes frères Hilal et Mohamed

À mon adorable petite sœur Ines

À Ma belle sœur Amina

Une dédicace très spéciale à ma petite nièce Farida que j'adore

À ma meilleure amie et binôme Farah

À mon meilleur ami Othmane

Je dédie ce travail

Manel

ملخص

المساهمة في وضع نماذج لنقل المادة خلال تقطير الزيوت الأساسية ببخار الماء
يتناول هذا العمل في أول مرحلة، تطبيق نماذج مختلفة متعلقة بنقل المادة للتحقق من قبول الافتراض الذي أدلى به جميع الباحثين، الذين يتخذون الزيت الأساسي مثل مركب واحد ذو خصائص فيزيائية و انتشارية متوسطة.
بالإضافة إلى ذلك، ساهمنا في إعطاء شكل نموذج للارتباط المقترح من قبل Kiran Babu.
ثم تطرقنا إلى دراسة تأثير التركيب على وضع نماذج، بعد ذلك محاولة وضع نهج جديد للنمذجة استنادا إلى مساهمة مختلف الهيئات المكونة للنفط في التعبير الكلي للأداء.
الكلمات الأساسية: التقطير ببخار الماء، الزيوت الأساسية، النمذجة، التركيب.

Résumé

Contribution à la modélisation du transfert de matière lors de l'hydrodistillation des huiles essentielles

Le présent travail consiste en un premier temps à appliquer différents modèles relatifs au transfert de matière, afin de vérifier l'acceptabilité de l'hypothèse émise par l'ensemble des chercheurs qui considèrent l'huile essentielle comme un pseudo composé unique avec des propriétés physiques et diffusionnelles moyennes.

De plus, nous avons contribué à donner une dimension de modèle à la corrélation proposée par Kiran Babu.

Nous avons par la suite, étudié l'influence de la composition sur la modélisation puis tenté d'élaborer une nouvelle approche de modélisation basée sur la contribution des divers constituants de l'huile dans l'expression globale du rendement.

Mots clés : hydrodistillation, huiles essentielles, modélisation, composition.

Abstract

Contribution to the modeling of mass transfer during hydrodistillation of essential oils

This work consists on the first step to apply different models relating for the mass transfer, in order to check the acceptability of the hypothesis emitted by all researchers who consider the essential oil as a pseudo single compound with medium physical and diffusional properties.

In addition, we have contributed to give a dimension of a model, to the correlation proposed by Kiran Babu.

We have subsequently investigated the influence of the composition on the modeling and then attempted to develop a new modeling approach, based on the contribution of various constituents of the oil in the overall expression of yield.

Keywords: Hydrodistillation, essential oils, modeling, composition.

II.3.1. Les hypothèses du modèle	23
II.4. Modèle de Benyoussef et al :	25
II.4.1. Introduction :	25
II.4.2. Hypothèses du modèle :	25
II.4.3 - Les équations à intégrer :	27
II.5. Modèle de Kiran Babu et al :	29
II.5.1. Introduction :	29
II.5.2. Modèle de Kiran Babu :	29
II.6. Modèle de Milojević et al:	30
II.6.1. Introduction :	30
II.6.2. Modèle cinétique :	31
II.6.2. Hypothèses du modèle :	31
II.7. Modèle de Romdhane et Tizaoui :	33
II.7.1. Introduction :	33
II.7.2. Les hypothèses du modèle :	33
II.7.3. Expérimental :	34
II.7.4. Bilan de masse :	35
Conclusion	37
<i>Chapitre III</i> :	38
<i>Application des différents modèles et validité des hypothèses</i>	38
III.1. Définition d'une huile essentielle :	39
III.1.1. Présentation des plantes :	39
III.1.1.1. L'eucalyptus :	39
III.1.1.2. La sauge :	39
III.1.1.3. Le romarin :	40
III.1.1.4. La coriandre :	40
III.1.1.5. La menthe verte:	40
III.1.1.6. L'anis :	40
III.2. Modèle de Kiran Babu:	41
III.2.1. Démonstration de l'équation :	42
III.1.2. Simulations et discussions des résultats du modèle:	43
III.2.2.1. Application du modèle de Kiran Babu à différentes huiles essentielles:	44

III.2.2.2. Application du modèle de Kiran Babu aux constituants d'eucalyptus:	49
III.2.2.3. Application du modèle de Kiran Babu aux constituants d'anis:	51
III.3. Modèle de Milojević et al:	54
III.3.1. Simulations et discussions des résultats du modèle:	54
III.3.1.1. Application du modèle de Milojević à différentes huiles essentielles:	54
III.3.1.2. Application du modèle de Milojević aux différents constituants d'Eucalyptus:	57
III.3.1.3. Application du modèle de Milojević aux différents constituants d'Anis:	58
III.4. Modèle de 1 ^{er} ordre :	59
III.4.1. Application du modèle de 1 ^{er} ordre à différentes huiles essentielles:	60
III.5. Interprétation des résultats :	61
Chapitre IV :	64
<i>Influence de la composition sur la structure du modèle</i>	64
IV.1. Modèle de contribution des constituants (MCC):	65
IV.1. 1. Application du modèle :	65
IV.1. 1.1. Application du modèle à l'huile d'Eucalyptus :	65
IV.1. 1.2. Application du modèle à l'huile d'Anis:	66
IV.2. Modèle de contributions des constituants simplifié (MCCS):	68
IV.2.1. Répartitions des constituants :	68
IV.2. 2. Application du modèle :	72
Conclusion :	77
<i>Conclusion générale</i>	78
BIBLIOGRAPHIE	80

LISTE DES FIGURES

Figure I.1.	Dispositif d'hydrodistillation.....	5
Figure I.2.	Dispositif de la distillation par entraînement à la vapeur d'eau.....	6
Figure I.3.	Extracteur par solvant.....	7
Figure I.4.	Extraction par enfleurage de pétales de rose.....	8
Figure I.5.	Représentation schématique d'une chaîne d'extraction par CO ₂	9
Figure I.6.	Elément de volume V.....	15
Figure III.1.	Simulation de l'extraction des différentes huiles par le modèle d'adsorption de Kiran Babu.....	60
Figure III.2.	Simulation de l'extraction des différents constituants de l'Eucalyptus par le modèle de Kiran Babu.....	62
Figure III.3.	Simulation de l'extraction des différents constituants de l'Anis.....	63
Figure III.4.	Simulation de l'extraction des différentes huiles par le modèle de Milojević.....	67
Figure III.5.	Simulation de l'extraction des différents constituants de l'huile d'Eucalyptus par le modèle de Milojević.....	69
Figure III.6.	Simulation de l'extraction des différents constituants de l'Anis par le modèle de Milojević.....	70
Figure IV.1.	Simulation à l'aide du modèle de contribution des constituants de l'huile	

	d'Eucalyptus.....	76
Figure IV.2.	Simulation à l'aide du modèle de contribution des constituants de l'huile d'Anis.....	77
Figure IV.3.	Evolution du rendement des constituants majeurs de l'huile d'Eucalyptus fonction de la durée d'hydrodistillation.....	78
Figure IV.4.	Evolution du rendement des constituants majeurs de l'huile d'Anis en en fonction de la durée d'hydrodistillation.....	79
Figure IV.5.	Evolution du rendement des différents constituants de l'huile de menthe en fonction de la durée d'hydrodistillation.....	80
Figure IV.6.	Evolution du rendement des différents constituants de l'huile de coriandre en fonction.....	81
Figure IV.7.	Simulation de l' hydrodistillation de l'huile essentielle d'Eucalyptus de la Durée d'hydrodistillation.....	83
Figure IV.8.	Simulation de l' hydrodistillation de l'huile essentielle d'Anis.....	84
Figure IV.9.	Simulation de l' hydrodistillation de l'huile essentielle de Coriandre.....	85
Figure IV.10.	Simulation de l' hydrodistillation de l'huile essentielle de Menthe.....	86

LISTE DES TABLEAUX

Tableau III.1. Paramètres déterminés à l'aide du modèle de Kiran Babu.....	61
Tableau III.2. Les paramètres du modèle pour les constituants de l'Eucalyptus.....	63
Tableau III.3. Les paramètres du modèle pour les constituants d'Anis.....	64
Tableau III.4. Paramètres évalués à l'aide du modèle de Milojević.....	68
Tableau III.5. Les paramètres du modèle pour les constituants d'Eucalyptus	70
Tableau III.6. Les paramètres du modèle pour les constituants d'Anis.....	71
Tableau III.7. Paramètres évalués à l'aide du modèle de 1 ^{er} ordre.....	72
Tableau III.8. Comparaison entre le modèle de Milojević et le modèle de 1 ^{er} ordre.....	73

SYMBOLES

A'	<i>Aire d'échange de la phase solide (m^2)</i>
A	<i>Constante</i>
a	<i>Surface spécifique (cm^{-1})</i>
B	<i>Coefficient de distillation rapide</i>
b	<i>Paramètre de Kiran Babu</i>
C_j	<i>Concentration du constituant j (moles/m^3 ou g/m^3)</i>
$C_l(t)$	<i>Concentration du soluté dans la phase fluide (g/kg)</i>
$C_0=C_s(0)$	<i>Concentration initiale du soluté (g/Kg)</i>
$C_s(t)$	<i>Concentration du soluté dans la phase solide (g/Kg)</i>
D_0	<i>Coefficient de diffusion apparent (au temps $t = 0$) (cm^2/s)</i>
D_a	<i>Coefficient de diffusion apparent (cm^2/s)</i>
D_{eff}	<i>Coefficient de diffusion effectif (m^2/s)</i>
D_{im}	<i>Coefficient de diffusion de l'espèce (i) dans le mélange (cm^2/s)</i>
D_{sp}	<i>Débit spécifique de la vapeur ($m^3/kg s$)</i>
d	<i>Diamètre des molécules (mm)</i>
e	<i>Fraction des cellules cassées</i>
f_1, f_2	<i>Paramètres du modèle de Sovovà</i>
G_s	<i>Vitesse du flux massique de la vapeur ($kg s^{-1}$)</i>
$g(t)$	<i>La masse relative de soluté dans la phase vapeur (%)</i>
HR	<i>Vitesse d'hydrodistillation (ml/min)</i>
h'	<i>Paramètre du modèle de Sovova</i>
K	<i>Coefficient global de transfert de matière ($s^{-1} m^{-2}$)</i>
K_c	<i>Pseudo-constante de réaction (s^{-1})</i>
k	<i>Coefficient de transfert de matière local (s^{-1})</i>
k'	<i>Coefficient de transfert de matière, Sovova ($m s^{-1}$)</i>
k_w	<i>Coefficient de partage entre les cellules cassées et le liquide</i>
k_v	<i>Coefficient de partage vapeur-liquide.</i>

M	<i>Masse de la matrice végétale (Kg)</i>
M_i	<i>Masse de la partie inerte des graines</i>
$m(t)$	<i>Quantité de soluté diffusant dans le liquide (g)</i>
m_0	<i>Masse du soluté extraite (g)</i>
\dot{m}	<i>Débit massique de transfert du soluté (kg/kg s)</i>
n	<i>Nombre de particules dans l'extracteur</i>
P	<i>Coefficient de partage</i>
P^0	<i>La pression de vapeur</i>
P_1, P_2	<i>Paramètres du modèle de Sovova</i>
q_p	<i>La concentration moyenne de l'huile essentielle dans les particules</i>
q	<i>Le rendement en huile à un temps t</i>
q_0	<i>La concentration initiale moyenne de l'huile essentielle.</i>
R	<i>Rayon des particules solide</i>
R^2	<i>Coefficient de corrélation</i>
s	<i>Rapport de la masse solide sur la masse totale</i>
T	<i>Température d'extraction (°C)</i>
T_1, T_2	<i>Constante de temps (min)</i>
t	<i>Temps d'extraction (min)</i>
V_s	<i>Volume de la phase solide (m^3)</i>
V_l	<i>Volume de la phase liquide (m^3)</i>
$V_{particule}$	<i>Volume de la particule solide (cm³)</i>
V_{pores}	<i>Volume du vide dans la particule solide (cm³)</i>
V_c	<i>Volume de la colonne</i>
v_c	<i>Vitesse de libération du soluté (m/s)</i>
W	<i>Débit de soluté à l'interface (kg/h)</i>
X_0	<i>Concentration initiale en soluté</i>
X	<i>Concentration de soluté, % de matière végétale sèche</i>
\bar{X}	<i>Concentrations moyennes du soluté à travers le rayon de la graine</i>
x	<i>Distance selon la direction de diffusion</i>
x_b	<i>Concentration massique en cellules cassées ($g.kg^{-1}$)</i>
x_v	<i>Concentration massique dans la phase vapeur ($g.kg^{-1}$)</i>

x_w	<i>Concentration massique en eau bouillante (g.kg⁻¹)</i>
$x(t)$	<i>Fraction massique de l'huile dans les graines</i>
Z	<i>Débit sans dimension (modèle de Sovova)</i>
α'	<i>Paramètre sans dimension (modèle de Sovova)</i>
β'	<i>Paramètre sans dimension (modèle de Sovova)</i>
λ'	<i>Dimension caractéristique du noyau des particules (m)</i>
ρ_l	<i>Masse volumique du solvant (kg/m³)</i>
ρ_s	<i>Masse de matière végétale par unité de volume et de particules solide</i>
μ	<i>Paramètre de proportionnalité</i>

Abréviations :

<i>MCC</i>	<i>Modèle de contribution des constituants</i>
<i>MCCS</i>	<i>Modèle de contribution des constituants simplifié</i>

Indices :

<i>L :</i>	<i>Limonène</i>
<i>C :</i>	<i>1,8- cinéole</i>
<i>T :</i>	<i>α-terpinéole</i>
<i>E :</i>	<i>Estragol</i>
<i>A :</i>	<i>Anéthol</i>
<i>AA :</i>	<i>Anis aldéhyde</i>
<i>D :</i>	<i>Dérivé de phénolaldéhyde</i>

Introduction générale

Historiquement, l'extraction solide-liquide est une opération très ancienne. L'homme a toujours cherché à exploiter les ressources naturelles dont il dispose. Cette opération était utilisée dans la préparation de produits alimentaires, pharmaceutiques, teintures ou parfums où elle prend des dénominations différentes. De la percolation à l'infusion en passant par la macération, chaque terme évoque une mise en œuvre d'un procédé d'extraction solide-liquide.

La mise en œuvre industrielle de ces procédés nécessite pour le dimensionnement des équipements, la connaissance des mécanismes et des processus de transfert de matière qui se déroulent lors de l'extraction et les coefficients de transfert.

L'accès à ce paramètre ne peut se faire que par le biais d'une modélisation permettant d'exprimer l'évolution du rendement en fonction de divers paramètres aussi bien liés au substrat végétal lui-même qu'au procédé.

Plusieurs modèles, de formes diverses ont été rapportés dans la littérature, basés sur un certains nombres d'hypothèses, l'objet de notre étude est de vérifier une hypothèse admise par l'ensemble des auteurs et qui considèrent l'huile essentielle qui en réalité, est un mélange complexe, comme pseudo composé avec des propriétés physiques et diffusionnelles moyennes.

Dans une seconde étape, nous allons tenter d'élaborer une nouvelle approche de modélisation basée sur la contribution des divers constituants de l'huile dans l'expression globale du rendement.

Ainsi, au cours du premier chapitre, nous introduirons des notions théoriques concernant l'extraction solide-fluide, évoquant les différents modes d'extraction. Nous effectuerons ensuite un bref tour d'horizon des différents modèles caractérisant le transfert de matière entre deux phases.

Le deuxième chapitre se consacrera aux différentes démarches méthodologiques de la modélisation du phénomène de transfert de matière et aux travaux antérieurs ayant soutenu des réflexions autour du sujet.

Le troisième chapitre comprendra une étude comparative traitant l'application des différents modèles à une même série de résultats expérimentaux pour pouvoir tirer d'éventuelles conclusions sur leur applicabilité.

Enfin, dans le quatrième et dernier chapitre, nous proposerons un modèle mathématique basé sur la contribution des divers constituants de l'huile.

Chapitre I :

Extraction Solide-Fluide

Dans ce chapitre, nous allons faire un bref tour d'horizon sur les différents modes d'extractions, donner par la suite quelques notions de transfert de matière et énoncer les différentes théories de transfert entre phases.

I.1.Extraction solide-fluide :

I.1.1.Introduction :

L'extraction solide-fluide est l'opération fondamentale qui a pour but d'extraire, de séparer, de dissoudre soit par immersion, soit par percolation d'un liquide, un ou plusieurs composants (liquide ou solide) mélangés à un solide. C'est une opération de transfert ou d'échange de matière entre une phase solide, qui contient la matière à extraire et une phase liquide.

La complexité de la structure et la variabilité (avec les saisons, les récoltes, . . .) de la matière végétale, ainsi que la large variété des composés à extraire (différents poids moléculaires, polarité, lien avec la structure, . . .) ont conduit à l'apparition d'une grande variété de technologies d'extraction.

I.1.2. Les différentes méthodes d'extractions :

Il existe plusieurs méthodes d'extraction dont certaines ont été développées par les artisans parfumeurs bien avant l'essor de la chimie moderne.

Parmi ces méthodes, on peut citer : l'hydrodistillation ; la distillation par entraînement à la vapeur d'eau, l'hydrodiffusion ; l'extraction par solvant ; l'extraction par expression ; l'extraction par enfleurage ; l'extraction par CO₂ super critique.

I.1.2.1.L'hydrodistillation :

La distillation a pour objet tout d'abord, de faire dégager à l'état de vapeur, la substance odorante incorporée dans la matière végétale, ce qui s'opère dans un alambic, puis de la faire repasser à l'état de liquide pour la récupérer, opération qui se produit dans un réfrigérant.

L'alambic, dans lequel on place la matière végétale dans l'eau bouillante, est surmonté d'un chapiteau qui est fermé, soit hermétiquement, soit grâce à un joint hydraulique placé entre l'alambic et le chapiteau (Figure I.1). Ce dernier se continue par un col de cygne, par où se dégagent les vapeurs, qui se prolonge par un serpentin qui plonge dans l'eau du réfrigérant.

Les vapeurs qui arrivent dans le serpentin froid produisent en se condensant une dépression qui entraîne un nouvel appel de vapeurs de l'alambic. L'extrémité du serpentin permet l'écoulement des produits condensés (huile et hydrolat) dans le vase florentin.

Rapidement, les gouttelettes du liquide se forment et montent à la surface de l'eau, leur densité étant inférieure à celle-ci. Il suffit alors de récupérer l'huile en surface, tandis que l'eau qui se trouve en dessous retourne dans l'alambic.

Les avantages de cette méthode sont la simplicité du dispositif et les investissements peu élevés.

Les désavantages sont les dégradations dues à l'eau, qui provoque l'hydrolyse des esters, particulièrement si l'eau n'est pas assez chaude avant l'immersion de la matière végétale [1].

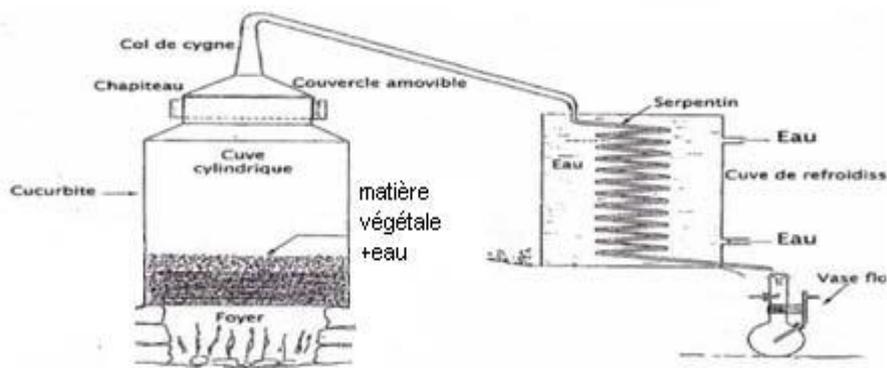


Figure I.1 : Dispositif d'hydrodistillation.

I.1.2.2. Distillation par entraînement à la vapeur d'eau :

Cette méthode est proche de l'hydrodistillation à la différence fondamentale près que lorsque les distillations sont réalisées par entraînement à la vapeur, une grille perforée est placée dans le fond de l'alambic. Cela représente l'avantage de ne pas mettre en contact l'eau et la matière végétale et donc d'éviter au maximum que la matière végétale se colle dans le fond de l'alambic, brûlent, et communiquent un goût désagréable au produit distillé.

Ce mode de distillation est basé sur le principe de l'entraînement des composés odorants volatils par des aérosols de vapeur d'eau. Sous l'effet combiné de l'ébullition, il y a un éclatement progressif des cellules et des glandes contenant l'huile essentielle et un épuisement de la matière végétale en différentes fractions d'essence. L'essence n'est ni retenue par le matériel végétal ni solubilisée dans l'eau. De plus, le parfum de l'huile essentielle obtenue est plus délicat et la distillation plus uniforme, régulière et rapide.

L'entraînement à la vapeur peut aussi être réalisé avec un générateur de vapeur séparé. Les avantages sont un meilleur contrôle de la température, une isolation thermique du système et moins de dégradations de l'huile. Toutefois, ce dispositif est plus complexe et plus coûteux [1].

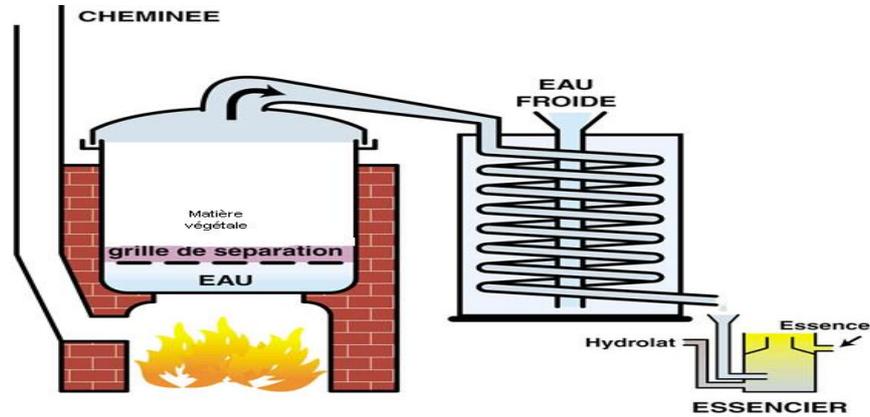


Figure I.2 : Dispositif de la distillation par entraînement à la vapeur d'eau.

I.1.2.3. Hydrodiffusion :

L'hydrodiffusion est basée sur le même principe que la distillation par entraînement à la vapeur d'eau à la différence que la vapeur est produite et entraînée de haut en bas à travers la matière végétale.

L'avantage de cette méthode est que le temps de distillation est raccourci de 30% environ, le rendement est très légèrement supérieur et la composition des produits obtenus est sensiblement différente au plan qualitatif de celle des produits obtenus par la méthode de la distillation par entraînement à la vapeur d'eau [1].

I.1.2.4. Extraction par solvant :

Dans cette méthode, les plantes sont mélangées à un solvant organique dans des récipients de tailles et de formes variables.

Les molécules organiques étant solubles dans les solvants employés, il est particulièrement aisé de séparer les constituants recherchés de leur enveloppe végétale. Le mélange est ensuite filtré pour récupérer le solvant chargé des composés.

L'inconvénient de cette méthode est en fait son principal composant : le solvant. En effet, étant donné les quantités mise en œuvre, les risques de pollution et d'inflammation ne peuvent être réduits à zéro. De plus, les composés à extraire étant emprisonnés dans la cellule par la membrane cellulaire, il faudra donc des solvants capables de la traverser. Enfin, il arrive que des traces de solvant soient présentes dans le produit final [2].



Figure I.3 : *Extracteur par solvant.*

I.1.2.5. Extraction par expression :

Ce procédé est le plus simple de tous, mais il ne peut convenir que pour des écorces fraîches, très riches en essence.

L'expression se fait au moyen de presses hydrauliques, mais on utilise des procédés plus primitifs comme ceux dits à « l'éponge » ou à « l'écuelle », qui donnent un produit de qualité bien supérieure [2].

I.1.2.6.Extraction par enfleurage :

Il consiste, dès la récolte de fleurs fraîches, à les intercaler entre des couches de graisse animale qui retient le parfum. La "pommade" parfumée est lavée à l'alcool qui retient le parfum à son tour. Par exemple pour la rose, la fleur d'oranger, l'acacia, le mimosa, l'enfleurage à froid étant insuffisant, on procède à une immersion dans de la graisse chauffée à 80 ° [2].



Figure I.4 : *Extraction par enfleurage de pétales de rose.*

I.1.2.7.Extraction par CO₂ Supercritique :

Cette méthode consiste à utiliser le CO₂ dans un état particulier : un état supercritique. Pour arriver à son point supercritique, le CO₂ subit des transformations grâce à des conditions de température et de pression particulières, que l'on fait varier en fonction du résultat que l'on veut obtenir.

L'état supercritique est intéressant car il facilite la pénétration au cœur des cellules pour en extraire les molécules qui vont ensuite se dissoudre dans l'eau de la cellule. Puis, la vapeur empreinte de ces molécules va s'échapper du corps cellulaire. Ensuite, il suffit de modifier les conditions de pression et de température pour transformer l'état supercritique en gaz et le récupérer chargé des molécules.

L'extraction au CO₂ supercritique permet d'extraire les principes actifs à température tout à fait modérée (environ 30°C). De plus, on peut agir sur les conditions de pression pour choisir d'extraire uniquement les composés huileux volatiles (extraction sélective) par moindre pression ou bien l'intégralité des principes actifs par forte pression. Enfin, l'extrait obtenu est pur, c'est à dire qu'il ne contient plus aucune trace de solvant, pesticide et autre produit chimique que la plante a pu rencontrer au cours de son existence [2].

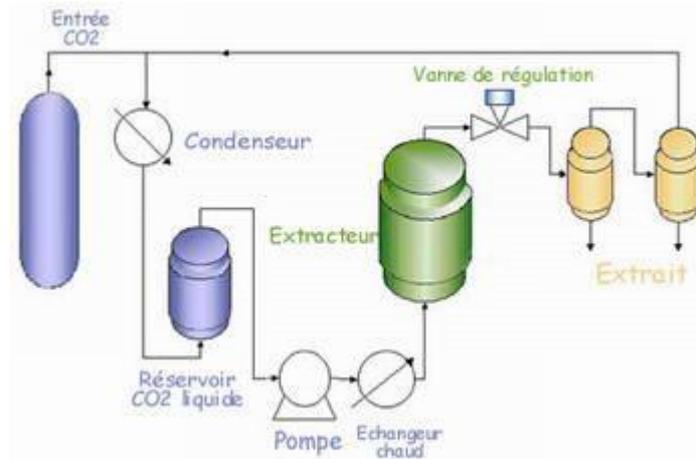


Figure I.5 : Représentation schématique d'une chaîne d'extraction par CO_2 .

I.2. Transfert de matière :

I.2.1. Aspects théoriques sur le transfert de matière :

Le transfert de matière désigne le transfert d'un composant dans un mélange, d'une région de concentration élevée vers une autre de concentration inférieure tendant à amener le système à l'équilibre thermodynamique.

Le processus de transfert de matière peut avoir lieu dans un gaz ou un liquide, et il peut résulter des vitesses aléatoires des molécules (diffusion moléculaire) ou de la circulation de tourbillons présents dans le fluide (diffusion turbulente) [3].

Le flux de transfert de matière est exprimé par la relation suivante :

$$N_j = C_j v_j \quad (I.1)$$

tel que :

N_j est le flux de transfert de matière (moles/m²s) ;

v_j est la vitesse absolue locale du constituant j (m/s).

Le transfert de matière peut s'effectuer par diffusion, par transport ou par la combinaison des deux phénomènes. La diffusion moléculaire est un processus lent qui s'applique à une molécule migrant dans un milieu immobile (solide) ou dans un fluide s'écoulant en régime laminaire perpendiculairement à la direction de la diffusion. Par ailleurs, le transport est un

processus rapide dans lequel la molécule est entraînée dans un courant fluide en régime turbulent.

Le flux de transfert de matière d'un constituant j est la somme des deux flux ;

$$\vec{N}_j = \vec{j}_j + \vec{T}_j \quad (I.2)$$

\vec{j}_j et \vec{T}_j sont respectivement les flux de transfert de matière par diffusion et transport (mole/m²s).

I.2.2. Processus de transfert de matière :

Le transfert de matière lors d'une extraction solide fluide est souvent complexe car diffusion, convection ou réaction chimiques peuvent avoir lieu simultanément. Ce phénomène peut être caractérisé par une vitesse globale gouvernée par la succession de trois étapes élémentaires décrites par Angelidis [4];

- La dissolution du soluté au sein des particules de solvant ; cette étape est généralement très rapide par rapport à la durée de l'extraction elle-même. La vitesse de transfert dépend de la vitesse de diffusion surfacique ou par capillarité. Toutefois, elle peut être influencée par l'agitation du milieu.
- La diffusion du soluté de l'intérieur des pores vers la surface extérieure des particules solides ; c'est l'étape déterminant la cinétique du phénomène. Dans le cas typique de l'extraction des graines de nature lipidique, le cheminement du soluté à travers les parois des cellules peut être très lent pour diverses raisons, en l'occurrence, la tortuosité et la porosité.

Selon le diamètre des pores nous pouvons distinguer entre :

- i. *Diffusion convective* : les pores sont assez larges (de l'ordre du micromètre).
- ii. *Diffusion libre* : la dimension des capillaires (macro pores) n'empêche pas la diffusion moléculaire dans les pores.
- iii. *Diffusion empêchée* : la dimension des molécules se rapproche de celle des capillaires, cette opération est généralement lente.

- Le passage du soluté vers la masse restante de solvant ; cette étape peut être considérée comme une simple opération de mélange. Elle est influencée par la vitesse d'écoulement du solvant qui est suffisamment faible pour contrôler le processus de transfert de matière, une bonne agitation du fluide s'avère nécessaire [5].

Lors de l'extraction solide liquide, les particules solides constituent la phase interne, alors que le liquide est considéré comme phase externe, la matière est alors le siège de deux types de transfert :

* transfert externe ; en régime permanent, le soluté est entouré d'une couche laminaire immobile, plus ou moins épaisse qu'il doit franchir pour accéder à la surface externe du solide. Ce film laminaire ou film limite oppose donc une résistance au passage des molécules et provoque une diminution de concentration, qui est la force motrice de la diffusion. Si la phase fluide est agitée, le transfert de matière a lieu par transport.

* transfert interne ; il s'effectue de l'interface au centre géométrique du solide (ou en sens inverse). Il obéit alors à la loi de Fick.

Nous pouvons ainsi dire que le flux de matière est confronté à deux obstacles ; l'un externe correspondant à la couche limite de la phase fluide, l'autre interne pouvant être une couche limite pour un fluide, ou l'épaisseur du produit pour un solide. Ces oppositions au transfert définissent ainsi, les résistances diffusionnelles interne et externe.

I.2.3. Transfert de matière à travers l'interface :

La résistance au transfert de matière est concentrée dans la couche limite de chaque côté de l'interface. L'approche la plus courante de ce problème, est de développer un modèle théorique sur le transfert dans la région interfaciale puis de le valider expérimentalement.

Plusieurs modèles ont été proposés pour émettre une loi phénoménologique du transfert et relier le coefficient de transfert aux caractéristiques physico-chimiques des phases en présence et aux conditions hydrodynamiques de leur écoulement. Ces modèles s'appuient sur des hypothèses différentes selon que le transfert ait lieu accompagné ou non d'une réaction chimique [6].

On peut citer 3 classes de théories de transfert de matière entre phases :

- Les modèles du film,
- Les théories de la pénétration,
- La théorie de la couche limite.

Toutes ces théories, citées ci-dessus, supposent une résistance à l'interface nulle et admettent qu'un équilibre thermodynamique est atteint quasi instantanément en absence de réactions chimiques interfaciales.

I.2.3.1. Modèle du double film:

Ce modèle a été développé par Lewis et Whitman en 1924 en se basant sur les hypothèses suivantes :

- Films en écoulement laminaire adjacent à l'interface,
- Résistance au transfert de matière localisée dans les deux films en écoulement laminaire,
- Pas de résistance interfaciale
- Equilibre thermodynamique à l'interface.

En tenant compte de ces hypothèses, l'équation décrivant le transfert de matière d'un constituant A est :

$$D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{I.3})$$

Pour ces conditions aux limites du côté liquide, $\begin{cases} x = 0, C_A = C_{Ai} \\ x = \delta_l, C_A = C_{A0} \end{cases}$

Dans le cas d'une interface plane, ce modèle permet d'écrire l'expression suivante:

$$N = \frac{D_{Al}}{\delta_l} (C_{Ai} - C_{A0}) \quad (\text{I.4})$$

Si le coefficient de diffusion est supposé constant durant tout le processus d'extraction, alors :

$$N = \frac{D}{\delta} (C_{Ai} - C_{A0}) \quad (\text{I.5})$$

$$k = \frac{D}{\delta} \quad (\text{I.6})$$

D et k désignent respectivement le coefficient de diffusion du soluté dans la phase solide et le coefficient de transfert de matière local.

L'épaisseur δ dépend de la géométrie, des propriétés physiques et de l'agitation des phases. Elle est le résultat des conditions hydrodynamiques de mise en contact des deux phases.

I.2.3.2. Modèle de pénétration de Higbie:

Dans le modèle de Higbie, l'interface est renouvelée de manière aléatoire par des éléments en provenance de l'intérieur du liquide. La surface de séparation est tapissée d'éléments de fluide ayant le même temps de séjour à l'interface. Ces éléments au contact du solide, viennent séjourner à la surface du liquide pendant un temps très court (identique), ils se chargent et se déchargent par diffusion moléculaire en régime transitoire.

La concentration à l'interface est une concentration d'équilibre, et la répétition de ces régimes transitoires se traduit par un régime permanent.

Le modèle de Higbie, conduit ainsi à l'expression du flux de transfert de matière suivante :

$$N = 2 \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} (C_{Ai} - C_{A0}) \quad (\text{I.7})$$

$$k = 2 \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \quad (\text{I.8})$$

Le coefficient de transfert ainsi exprimé représente la valeur moyenne de la conductance du transfert de matière entre l'instant initial et l'instant t . Cette conductance dépend du temps de contact qui prend en compte les propriétés hydrodynamiques du système.

I.2.3.3. Modèle de renouvellement de surface de Danckwerts:

Danckwerts a repris la théorie de Higbie et a proposé un modèle basé sur le renouvellement de la surface. L'interface est constituée d'une mosaïque d'éléments dont le temps d'exposition n'est pas constant. Il suppose que la probabilité de remplacement d'un élément de surface participant à l'échange est indépendante de la durée de son séjour à l'interface. L'expression du flux de matière transféré est donnée par la relation :

$$N = \sqrt{Ds'}(C_{Ai} - C_{A0}) \quad (\text{I.9})$$

$$K = \sqrt{Ds'} \quad (\text{I.10})$$

Où s' [s^{-1}] désigne la fréquence de remplacement ou renouvellement des éléments de la surface.

I.2.3.4. Modèle de Toor et Marchello :

En se basant sur l'idée de Danckwerts concernant la distribution de temps de séjour, Toor et Marchello admettent que si la durée de vie des éléments est relativement grande, le régime permanent aura le temps de s'établir. Ainsi, les jeunes éléments obéiraient à la théorie de pénétration alors que ceux ayant un temps de séjour relativement long répondraient le mieux à la théorie du double film.

Bien que les théories transitoires de Higbie et de Danckwerts soient les plus proches de la réalité, le problème clef de ces modèles est la prédiction de l'échelle de temps. La vieille théorie du double film reste alors la plus utilisée car son intérêt principal réside dans sa simplicité.

I.2.3.5. Théorie de la couche limite :

Lorsqu'un solide est placé dans un courant fluide en écoulement turbulent, il se développe une couche au voisinage du solide, dans laquelle l'écoulement du film est laminaire. La diminution de la vitesse d'écoulement est due aux forces de frottement entre le fluide et la particule solide. La résistance au transfert de matière est localisée dans cette couche en écoulement laminaire.

I.2.4. Lois de Fick : [7]

La diffusion moléculaire souvent régie par les deux lois de Fick. La première exprime en régime permanent, l'évolution d'un ensemble hétérogène d'atomes mal répartis dans l'espace vers un état d'équilibre plus stable. Elle énonce que le flux de diffusion est proportionnel au gradient de concentration. Les idées de bases de cette loi ont d'abord concerné les liquides avant d'être généralisées pour les gaz et les solides. Ainsi, à température et pression constantes, la densité de flux de transfert s'exprime comme suit ;

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{I.11})$$

J : Densité de flux de transfert ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ou bien $\text{mole}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)

C : Concentration de l'espèce diffusante ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ou $\text{mole}\cdot\text{m}^{-3}$).

Le coefficient de diffusion D exprime le rapport du flux de transfert des particules diffusantes, perpendiculairement à une unité de surface, et le gradient de concentration.

Généralement, la première loi s'écrit :

$$J = -D \cdot \vec{\text{grad}}(C) \quad (\text{I.12})$$

En régime transitoire, la seconde loi de Fick exprime la variation de la concentration C en fonction du temps. Cette loi découle de l'équation de conservation de matière.

La densité du flux de transfert du constituant i est donnée par la relation suivante

$$N_i = J_i + T_i \quad (\text{I.13})$$

$$N_i = -D \text{grad}(C_i) + C_i v \quad (\text{I.14})$$

Où J_i représente la densité de flux de diffusion, T_i la densité de flux de transport, C_i la concentration du constituant i .

La vitesse moyenne locale v de l'écoulement est exprimée par la relation ci-dessous :

$$v = \frac{\sum_{i=1}^n C_i v_i}{\sum_{i=1}^n C_i} \quad (\text{I.15})$$

Si l'on isole un volume (V) du solide, limité par une surface (S) fixe dans le temps et soit n le vecteur unitaire de la normale à la surface orientée vers l'extérieur.

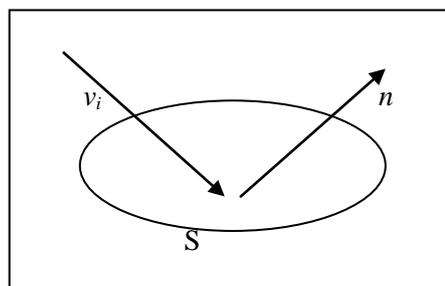


Figure I.6 : *Elément de volume V.*

Le bilan de matière s'écrit comme suit :

$$E_n - S_o \pm R_e = A_c \quad (\text{I.16})$$

E_n : flux entrant ; S_o : flux sortant ; R_e : (+) régénération, (-) disparition ; A_c : accumulation.

Nous avons par ailleurs,
$$E_n - S_o = \int_s n(C_i v_i) dS \quad (\text{I.17})$$

En absence de réaction chimique ($R_e=0$)

$$A_c = \int_v \frac{\partial C_i}{\partial t} dV \quad (\text{I.18})$$

L'équation du bilan devient :

$$\int_s n(C_i v_i) dS = \int_v \frac{\partial C_i}{\partial t} dV \quad (\text{I.19})$$

En appliquant le théorème de Green Ostrogradsky, nous pouvons remplacer l'intégrale de surface par une intégrale de volume et cette dernière équation peut s'écrire comme suit :

$$\int_v \text{div}(C_i v_i) dV = \int_v \frac{\partial C_i}{\partial t} dV \quad (\text{I.20})$$

Ou encore :
$$- \text{div} N_i = \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (\text{I.21})$$

Dans le cas où le déplacement de i est dû à la diffusion seule, la deuxième loi de Fick s'écrit :

$$- \text{div}(\text{grad} C_i) = \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (\text{I.22})$$

Cette équation possède des solutions analytiques différentes décrivant le profil de concentration C en fonction de la position et de l'instant t et permettant de remonter au coefficient de diffusion D dans les situations expérimentales appropriées. Cette expression dépend non seulement des conditions initiales et des conditions aux limites mais aussi de la forme géométrique du solide.

Conclusion :

Nous avons rappelé, dans ce chapitre, le principe de l'extraction solide fluide et décrit le phénomène de transfert de matière entre phases. Nous avons ensuite présenté brièvement les différentes théories modélisant ce transfert dans la région interfaciale.

Chapitre II :

Modèles de transfert de matière pour l'extraction des huiles essentielles

La modélisation est une technique qui permet d'établir un modèle explicatif d'un phénomène ou comportement en recensant les variables ou facteurs significatifs et l'importance relative de chacune de ces variables.

Le développement d'un modèle général pour d'écrire le transfert de matière solide-fluide, reposant sur plusieurs approches, a suscité un intérêt majeur auprès des chercheurs concernés par les phénomènes de transfert dans ces systèmes complexes.

Le progrès important réalisé au cours des dernières décennies, dans le domaine de transfert de matière lors de l'extraction des huiles végétales permet aujourd'hui une approche plus phénoménologique.

De nombreux modèles ont été proposés [8-16] avec des succès divers, afin de décrire la diffusion du soluté du solide vers la masse fluide. Ces modèles sont basés sur des bilans de matière entre les deux phases et l'intégration des équations différentielles nécessite certaines hypothèses telles que l'huile est considérée comme un pseudo composé de propriétés diffusionnelles moyennes, la quasi-totalité de la résistance soit localisée en phase solide et une géométrie simple et homogène des particules solides.

II.1. Solutions analytiques des équations de transfert (Modèle de Crank) :

Ce premier modèle est basé sur le mécanisme de transfert de matière d'une phase solide, vers une solution parfaitement agitée ou inversement. Partant de la deuxième équation de Fick, Crank [8] c'est proposé de résoudre le système d'équations développé pour différentes conditions initiales et conditions aux limites.

Plusieurs solutions ont été rapportées dans la bibliographie, selon le sens de transfert et le domaine du temps.

Pour pouvoir appliquer ce modèle, nous sommes souvent amenés à considérer plusieurs hypothèses à savoir :

1. les particules sont homogènes et peuvent être assimilées à trois formes possibles (plaque plane, cylindrique ou sphérique) ;
2. l'extrait est considéré comme un soluté unique ayant des propriétés physiques et diffusionnelles moyennes ;
3. le coefficient de diffusion est constant au cours de l'expérience. La concentration du soluté dans le solide ne dépend que de la position et du temps ;
4. à l'interface, l'équilibre thermodynamique est atteint quasi-instantanément ;
5. le solvant est suffisamment agité pour que la résistance au transfert dans la phase liquide soit négligeable. La concentration du soluté en phase liquide ne dépend que du temps ;
6. absence de réaction chimique.

Ces solutions dépendent non seulement des conditions initiales et des conditions aux limites mais aussi de la forme géométrique du solide.

II.2. Modèle de Sovova et al :

II.2.1.Introduction :

Sovova et ses collaborateurs [9] ont proposé un modèle mathématique distinguant entre le corps dissout des cellules cassées et celui des cellules intactes. Ils ont considéré qu'une partie du soluté serait localisée dans des cellules à parois intactes et une autre fraction située dans des cellules à parois cassées.

De plus le soluté dissout dans les cellules cassées, généralement déposé sur des poils épidermiques fragiles, est beaucoup plus accessible et facilement libéré que dans les cellules intactes [9].

Sovová s'est inspiré des travaux de Spiro et Kandiah [10] qui en 1989, ont proposé l'équation pour la modélisation de la cinétique d'extraction du rhizome de gingembre avec de l'acétone :

$$q = q_0 [1 - f_1 \exp(-t/T_1) - f_2 \exp(-t/T_2)] \quad (\text{II.1})$$

Où $q(t)$ est le rendement d'huile essentielle,

q_0 est le rendement asymptotique,

T_1 , le T_2 sont les constantes de temps pour deux procédés parallèles de diffusion par la particule,

f_1 , f_2 sont les fractions du corps dissous répendant à deux taux différents.

II.2.2.Les hypothèses du modèle

Afin de décrire le transfert de matière, lors du processus de l'hydrodistillation, plusieurs hypothèses simplificatrices ont été émises à savoir ;

- Les particules ont la même taille, la même forme, et le même contenu d'huile d'initiale;

- Initialement, la fraction e d'huile essentielle est dans les cellules cassées, facilement accessibles, et la fraction 1- e est dans les cellules intactes;
- La résistance au transfert de matière est supposée négligeable dans les cellules végétales et l'équilibre est établi ainsi instantanément entre les phases :

$$x_v = k_v x_w = k_v k_w x_b \quad (\text{II.2})$$

x_b : la concentration massique en cellules cassées, g (huile) Kg⁻¹ (matrice),

x_v : la concentration massique de masse dans la phase de vapeur, g (huile) Kg⁻¹ (vapeur),

x_w : la concentration massique en eau bouillante, g (huile) Kg⁻¹ (l'eau),

k_v : le coefficient de partage vapeur- liquide,

k_w : le coefficient de partage entre les cellules cassées et le liquide.

- La concentration initiale dans le noyau rempli de particules des cellules intactes est égale à la concentration dans les particules non traitées,

$$x_i(t = 0) = x_u \quad (\text{II.3})$$

Le rendement correspondant à deux constantes du temps est donné par l'expression suivante :

$$q = q_0 \left[1 - f \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) - (1-f) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \right], T_2 > T_1 \quad (\text{II.4})$$

Là où :

$$q_0 = [1 - \beta(\gamma' k_w + 1)] x_u \quad (\text{II.5})$$

$$\alpha' = \gamma' k_w + e \quad (\text{II.6})$$

$$\beta = \frac{x_s}{k_v k_w x_u} \quad (\text{II.7})$$

$$Z = \frac{Q k_v k_w \lambda'}{MK \alpha'^4} \quad (\text{II.8})$$

$$f = \frac{Z}{2p_1} \frac{y - \alpha' \beta - B_2}{1 - \beta(\gamma' k_w + 1)} \quad (\text{II.9})$$

$$T_1 = \frac{\lambda'}{k' p_1} \quad (\text{II.10})$$

$$T_2 = \frac{\lambda'}{k' p_2} \quad (\text{II.11})$$

$$p_1 = \frac{1}{2} \left(h' + \sqrt{h'^2 - 4Z} \right) \quad (\text{II.12})$$

$$p_2 = \frac{1}{2} \left(h' - \sqrt{h'^2 - 4Z} \right) \quad (\text{II.13})$$

$$h' = 1 + \frac{1-y}{\alpha'} + Z \quad (\text{II.14})$$

$$B_1 = \frac{2(Z + 1/\alpha') - h'(1 + \beta)}{\sqrt{h'^2 - 4Z}} \quad (\text{II.15})$$

α' paramètre sans dimensions,

β la concentration sans dimensions,

B_2, f, p_1, p_2 paramètres du modèle,

k' le coefficient de transfert de matière,

h' paramètre du modèle,

Z : débit sans dimensions,

γ' : le rapport de l'eau et de la matrice végétale,

e : la fraction d'huile,

M : la masse de la matrice végétale, Kg,

Q : débit de vapeur, kg. s⁻¹

Ce modèle a bien mis en évidence la différence entre le corps dissout des cellules à parois cassées et des cellules à parois intactes. Cependant, s'il existait une zone superficielle où l'huile pouvait être localisée dans des cellules cassées, cela signifierait des évaporations sélectives et une composition différente entre l'huile émanant des cellules intactes et celle provenant des cellules cassées. C'est pourquoi l'hypothèse considérant l'huile essentielle comme soluté unique avec des propriétés physique constante ne serait plus acceptable.

II.3. Modèle faisant intervenir le coefficient de transfert de matière (rapporté par P. Mafarat et E. Beliard) :

Ce modèle considère que le phénomène de transfert de matière s'effectue par convection dans la phase liquide régie par les mouvements d'agitation [11].

II.3.1. Les hypothèses du modèle

Il a été développé en considérant les hypothèses simplificatrices suivantes :

- le processus régit est la diffusion et non celui de solubilisation ;
- le coefficient de partage du soluté entre les deux phases est égal à l'unité ;
- la perte de masse de la phase solide consécutive à la diffusion de matière sèche est compensée par un gain de masse équivalent de solvant migrant dans la phase solide ;
- la phase solide est suffisamment divisée pour que l'on puisse négliger les gradients internes de concentrations en soluté.

En établissant un bilan de matière, nous pouvons écrire que :

$$\dot{m} = \frac{dm}{dt} = -kA(C_s(t) - C_l(t)) \quad (\text{II.16})$$

Tels que

\dot{m} : Débit massique de transfert du soluté (kg/kg s)

A: aire d'échange de la phase solide, (m²)

C_s: Concentration de la phase solide en soluté (kg/kg)

C_l: Concentration de la phase liquide en soluté (kg/kg)

k: coefficient de transfert de matière. (s⁻¹m⁻²)

Si nous considérons que le volume de la phase solide est maintenu constant, alors que la concentration de celle-ci en soluté varie proportionnellement avec sa masse, nous pouvons ainsi écrire ;

$$\frac{dC_s(t)}{dt} = -k A [C_s(t) - C_l(t)] \quad (\text{II.17})$$

En pratique, il est impossible de déterminer séparément les constantes k et A. il est ainsi

recommandé de les rassembler en une seule constante $K = k A$

$$\frac{dC_s(t)}{dt} = -K [C_s(t) - C_l(t)] \quad (\text{II.18})$$

Nous définissons M par la masse totale de la suspension et s par la fraction massique du solide dans le mélange.

$$sMC_s(0) = sMC_s(t) + (1-s)MC_l(t) \quad (\text{II.19})$$

$$C_l(t) = \frac{sC_s(0) - sC_s(t)}{(1-s)} \quad (\text{II.20})$$

$$\begin{aligned} dC_s(t) &= -K [C_s(t) - C_l(t)] dt \\ &= -K \left[C_s(t) - \frac{s}{1-s} (C_s(0) - C_s(t)) \right] dt \end{aligned}$$

$$= \frac{-K}{(1-s)} [C_s(t) - sC_s(0)] dt$$

Après intégration, nous obtenons :

$$C_s(t) = sC_s(0) + (1-s)C_s(0) \exp \frac{-K}{1-s} t \quad (\text{II.21})$$

En remplaçant $C_s(t)$ dans l'équation (II.76), nous obtenons ;

$$C_l(t) = sC_s(0) \left[1 - \exp \frac{-K}{1-s} t \right] = C_l(\infty) [1 - \exp(-\omega t)] \quad (\text{II.22})$$

Où

$$C_l(\infty) = sC_s(0)$$

et

$$\omega = \frac{K}{1-s}$$

Ce dernier modèle, ne fait intervenir que peu de paramètres. L'équation différentielle est facilement intégrable.

II.4. Modèle de Benyoussef et al :

II.4.1.Introduction :

Benyoussef et ses collaborateurs [12] ont proposé un modèle traitant l'extraction de l'huile essentielle des graines coriandre par hydrodistillation; et ce après avoir déterminé les conditions opératoires optimales et la composition chimique de l'huile et de l'extraits par l'hexane. Deux modèles ont été proposés: dans un premier modèle diffusionnel, seule la diffusion est considérée, dans le second modèle cinétique, la libération du soluté et sa diffusion sont toutes deux prises en compte. Le modèle est formulé comme un système d'équations aux dérivées partielles.

II.4.2.Hypothèses du modèle :

Afin de décrire le processus de transfert de matière, ils ont utilisé plusieurs hypothèses simplificatrices :

1- l'entraînement des constituants volatils, d'un substrat végétal, par la vapeur d'eau est un processus de transfert entre particule solide et la phase fluide (structure poreuse de la graine et dépôts endogènes de l'huile essentielle) [17].

2 – dans le cas de l'hydrodistillation, on considère que le système se comporte comme un lit fluidisé (les particules solides ne se touchent pas et sont en suspension dans le liquide) à trois phases (solide, liquide et vapeur). On pourra ainsi supposer que les phases liquides et solides sont parfaitement mélangées, alors que la phase gazeuse pourra être supposée en écoulement piston [17].

3 - les particules solides sont assimilées à des formes géométriques simples de distance radiale caractéristique R .

4 - Puisque les propriétés moyennes de l'huile essentielle varient peu, celle-ci sera considérée comme un soluté unique ayant des propriétés physiques et diffusionnelles moyennes. Ce qui revient à dire que le soluté est considéré comme ayant la même propriété diffusionnelle, bien qu'il soit en réalité composé d'une grande variété de constituants [18].

5 - La répartition initiale du soluté est considérée comme étant homogène.

6 - En prenant en considération la symétrie du problème, les concentrations du soluté à l'état libre et lié, X_l et X_f respectivement ne dépendent que de la variable spatiale (r) et du temps (t) [19].

7 - La diffusion du solvant est négligeable devant les autres étapes du processus et la vitesse V_c de libération du soluté est décrite par l'équation suivante [19]:

$$V_c = K_c \cdot X_f \quad (\text{II.23})$$

où K_c représente la pseudo-constante de vitesse.

9- A l'interface, il y a évaporation du soluté, de ce fait l'équilibre liquide-vapeur est atteint quasi instantanément et l'on pourra écrire sous la forme :

$$g(t) = P \cdot X_l \quad (\text{II.24})$$

où $g(t)$ désigne la masse relative de soluté dans la phase vapeur et P le paramètre d'équilibre.

II.4.3 - Les équations à intégrer :

Les équations à résoudre s'écrivent respectivement

$$1- \text{ cas où le soluté est lié} \quad \frac{\partial X_f(t,r)}{\partial t} = K_c X_f(t, r) \quad (\text{II.25.a})$$

2- cas où le soluté est à l'état libre

$$\frac{\partial X_l(t,r)}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 X_l(t,r)}{\partial r^2} + \frac{2 D_a}{r} \frac{\partial X_l(t,r)}{\partial r} + K_c X_f(t, r) \quad (\text{II.25.b})$$

où D_a est le coefficient de diffusion apparent

Les conditions initiales

Au temps $t = 0$, nous pouvons écrire que les concentrations du soluté sont respectivement

- dans la phase continue (fluide) $g(0) = 0$,

- à l'état libre $X_l(0,r) = 0$ et

- lié $X_f(0,r) = X_0$.

Cette concentration initiale X_0 est assimilée à la quantité maximale extractible.

Les conditions aux limites

Nous envisageons que :

1- au centre de la particule, la concentration en soluté est maximale du fait de la

$$\text{symétrie du problème. Donc pour } r = 0 : \frac{\partial X_l(t,0)}{\partial r} = 0 \quad (\text{II.26})$$

2- l'équilibre liquide-vapeur est atteint quasi instantanément. Donc

$$\text{pour } r = R: \quad X_l(t, R) = \frac{g(t)}{P} \quad (\text{II.27})$$

3- à l'interface, considérant l'égalité des débits du soluté sortant des pores et celui qui passe dans la phase fluide. Le débit de soluté W à l'interface du coté solide est donné par la première loi de Fick soit

$$W = (10^{-2}) \left(- \frac{D_a A}{V_{pores}} \right) M \frac{\partial X_l(t,r)}{\partial r} \quad (II.28)$$

A représente l'aire interfaciale solide-fluide $A = V_{particule} \cdot a$.

$a = 3/R$ dans le cas d'une sphère.

$a = 2/R$ dans le cas d'un cylindre.

$a = 1/R$ dans le cas d'un parallélépipède.

R : représente la distance radiale.

$V_{particule}$: volume de la particule solide.

V_{pores} : volume du vide dans la particule solide.

M : masse de matière végétale sèche.

Le débit massique de soluté à l'interface du coté fluide est donné par:

$$W = 10^{-2} M \frac{g(t)}{dt} \quad (II.29)$$

Pour tenir compte de l'accessibilité de plus en plus difficile du soluté au cours de l'avancement de l'opération d'extraction, un coefficient dépendant de la concentration résiduelle en soluté a été introduit par A.Lalou et Coll [19], sous la forme:

$$D = D_0 X_f^\sigma \quad (II.30)$$

Où X_f est la concentration moyenne du soluté lié dans la particule solide qui est une fonction du temps et donnée par l'expression suivante:

$$X_f(t) = \frac{1}{R} \int_0^R X_f(t,r) dr \quad (II.31)$$

Le modèle décrit dans cette partie comporte quatre paramètres, **Kc**, **D₀**, **σ** et **P**, tous devant être déterminés. La résolution de ces systèmes d'équations ne pouvant pas être établie analytiquement, nécessitera l'utilisation de méthodes numériques.

II.5. Modèle de Kiran Babu et al :

II.5.1. Introduction :

Kiran Babu et ses collaborateurs [13] ont simulé la distillation de l'huile d'Eucalyptus cinerea par le modèle de Kiran Babu. Ils ont étudié l'effet du séchage avant distillation et l'évolution séquentielle des constituants majeurs pour la standardisation des paramètres du processus optimal de production d'une huile riche en 1,8-cinéole.

Ils ont considéré :

- L'aspect de la matière solide ;
- La localisation des substances à extraire ;
- L'interaction des solutés avec le solide ;
- Cellules intactes, cellules cassées ;
- Forme géométrique de la particule.

II.5.2. Modèle de Kiran Babu :

Lors de cette étude, deux types de feuillage ont été considérés ; feuillage frais et feuillage séché durant 24h à des conditions ambiantes.

Il a été présumé que les résistances au transfert de matière étaient négligeables durant la distillation à cause de sa nature fragile et de l'équilibre instantané entre phases (solide, liquide, vapeur) au moment de l'ébullition. Cependant, la fine couche visqueuse contribue à la résistance au transfert de matière. D'où le modèle de Kiran Babu a été considéré pour faire l'objet du processus de simulation.

L'examen des cinétiques de production de l'huile ($q/q_0 = f(t)$ avec q : rendement en huile après un temps de distillation infini, q_0 : rendement en huile à la fin de l'hydrodistillation,

t : temps de l'hydrodistillation) a indiqué une fonction du type de l'isotherme de Kiran Babu.

Dans les 2 cas, feuillage séché et feuillage frais, il a été assumé que :

- Pour de longues périodes de distillation, le rendement demeurerait constant.
- Durant les moments initiaux (courts), l'augmentation du rendement en huile est linéaire.

$$q = \frac{q_0 t}{b+t} \quad (\text{II.32})$$

q étant le rendement après un temps infini d'extraction, $\frac{q_0}{b}$ est la pente initiale du rendement en fonction du temps.

La forme linéaire de l'équation (II.88) peut être utilisée pour calculer les paramètres q_0 et b :

$$\frac{1}{q} = \frac{b}{q_0} \frac{1}{t} + \frac{1}{q_0}$$

La plupart des végétaux répondent à l'équation de Kiran Babu.

Le modèle de Kiran Babu est un modèle mathématique empirique qui n'a pas été élaboré sur la base des méthodes d'intégrations des bilans de masse différentiels.

Par conséquent, les paramètres de l'équation de Kiran Babu n'ont pas de relation directe avec les propriétés du transport soluté-solvant et le mécanisme de l'extraction depuis la matrice végétale.

Cependant, les paramètres du modèle peuvent être utilisés pour corréliser les tendances des cinétiques de production de l'huile essentielle.

II.6. Modèle de Milojević et al:

II.6.1. Introduction :

Milojević et ses collaborateurs [14] ont proposé un modèle décrivant les cinétiques de distillation de l'huile du genévrier, ils ont aussi étudié l'influence de la vitesse d'hydrodistillation sur les cinétiques de distillation, le rendement et la qualité de l'huile extraite.

II.6.2. Modèle cinétique :

Pour modéliser les cinétiques du processus d'hydrodistillation de l'huile essentielle, les bilans de masse d'huile du genévrier pour les particules végétales dans la suspension en ébullition et pour l'appareil d'hydrodistillation ont été considérés.

Le transport de masse de l'huile essentielle à travers les particules végétales durant l'hydrodistillation se produit telle une diffusion instantanée.

Ce processus est le même que la diffusion des substances extraites à travers les particules végétales durant l'extraction par solvant.

En absence de réaction chimique, le processus peut être décrit par la seconde loi de Fick de diffusion instantanée unidimensionnelle :

$$\frac{\partial q_p}{\partial t} = D_{eff} \frac{\delta^2 q_p}{\delta x^2} \quad (II.33)$$

q_p étant la concentration moyenne de l'huile essentielle dans les particules végétales à un temps t , x : la distance selon la direction de diffusion, et D_{eff} : le coefficient de diffusion effectif.

II.6.2. Hypothèses du modèle :

Pour résoudre l'équation précédente, une série d'hypothèses a été émise au niveau des particules végétales dans la suspension en ébullition :

- Les particules végétales sont isotropes, de même taille et forme et contiennent la même quantité d'huile essentielle ;
- L'huile essentielle est considérée tel un composé unique ;
- Une partie de l'huile essentielle est localisée aux surfaces externes des fruits cassés et le reste est uniformément distribué dans les particules végétales ;
- Le coefficient de diffusion effectif est constant ;
- La concentration de l'huile essentielle dans les surfaces externes des particules végétales à n'importe quel moment durant l'hydrodistillation est nulle à cause du lavage instantané depuis les surfaces ; et
- Il n'y a pas de résistance au transport de masse de l'huile essentielle depuis les surfaces externes des particules végétales.

L'équation précédente peut être résolue par intégration, en prendre en considération les conditions aux limites appropriées :

$$\frac{q_0 - q}{q_0} = A.e^{-kt} \quad (\text{II.34})$$

q étant le rendement en huile à un temps t, q_0 : la concentration initiale moyenne de l'huile essentielle dans les baies, A : constante, et k : constante cinétique comprenant le coefficient de diffusion effectif.

Selon le mécanisme de l'extraction par solvant, la distillation de l'huile du genévrier consiste en 2 étapes successives :

- a) Lavage de l'huile essentielle depuis et près des surfaces externes des particules végétales (distillation rapide de l'huile) durant une courte période d'hydrodistillation (théoriquement à $t=0$);
- b) La diffusion de l'huile essentielle depuis l'intérieur des particules végétales vers leurs surfaces externes suivi de sa distillation (distillation lente).

La 1^{ère} étape est caractérisée par une augmentation rapide du rendement en huile au tout début du processus,

$$t = 0 : q = q_w \text{ ou } q/q_0 = q_w/q_0 = B \quad (\text{II.35})$$

La seconde étape est caractérisée par une augmentation exponentielle lente du rendement en huile avec la progression d'hydrodistillation.

En combinant les équations (II.90) et (II.91), on obtient l'équation cinétique de distillation de l'huile essentielle :

$$\frac{q_0 - q}{q_0} = (1-B).e^{-kt} \quad (\text{II.36})$$

Les hypothèses suivantes ont été émises pour considérer le bilan de masse de l'huile du genévrier pour l'appareil d'hydrodistillation :

- La pression et la température sont constantes dans l'appareil ;
- La condensation de la vapeur se produit uniquement dans le condenseur ;
- L'eau aromatique est saturée par les composés hydrosolubles de l'huile du genévrier ;
- La masse de la vapeur d'eau dans le ballon, le tube connecté et le condenseur et la masse d'eau dans le condenseur, le tube connecté et le séparateur sont très inférieures à la masse d'eau dans le ballon ;
- La suspension dans le ballon est parfaitement mixée ; et

- Le flux de la phase vapeur à travers le ballon, le tube connecté et le condenseur ainsi que le flux de l'eau condensée à travers le condenseur, le séparateur et le tube connecté sont en écoulement piston.

Equation de bilan de masse :

$$\frac{dm}{M} = \frac{HR.y}{M} dt = dq \Rightarrow \frac{m}{M} = q \quad (\text{II.37})$$

m : étant la masse d'huile recueillie dans le séparateur, M: la masse de la matière végétale et q le rendement en huile essentielle à un temps t.

Le modèle proposé est un modèle à deux paramètres, où le 1^{er} paramètre, b caractérise l'étape de distillation rapide de l'huile, et le 2^{ème}, k, caractérise l'étape de distillation lente de l'huile.

La forme linéaire de l'équation (II.92) :

$$\ln \left(\frac{q_0 - q}{q_0} \right) = \ln(1-B) - kt \quad (\text{II.38})$$

Le mécanisme de distillation de l'huile du genévrier peut être considéré se formant de deux étapes : la 1^{ère}, la distillation rapide des composés volatiles de l'huile, la seconde, la distillation lente de l'huile des surfaces externes. En se basant sur ce mécanisme, la distillation de l'huile durant l'hydrodistillation peut se décrire mathématiquement en utilisant le modèle de la diffusion instantanée à travers la matière végétale.

II.7. Modèle de Romdhane et Tizaoui :

II.7.1. Introduction :

Ces auteurs [15] ont proposé un modèle mathématique décrivant le transfert de masse lors de l'extraction à la vapeur de l'huile essentielle d'anis. Dépendant de la teneur en huile, deux régimes de transfert de masse ont été identifiés, le 1^{er} correspond à une extraction de surface insaturée, le second correspond au transfert lent de l'huile des parties profondes de la matière vers la surface.

II.7.2. Les hypothèses du modèle :

- L'huile essentielle est considérée tel un composé unique (anéthol) ;
- La pression et la température sont constantes le long de la colonne ;
- Les grains d'anis sont considérés telles des matières poreuses ;
- Le transfert de masse est similaire à un transfert entre une matière poreuse et un gaz ;
- Le lit est considéré fixe et aucun mouvement des particules dû au flux de vapeur n'est considéré ;
- Les particules sont sphériques, leurs formes et tailles ne changent pas durant le processus d'extraction ;
- Initialement, la composition de l'huile est homogène ;
- La condensation interne de la vapeur est négligeable ;
- La diffusion de la vapeur à l'intérieur des grains est négligeable ; et
- Le système est un réacteur parfaitement agité.

II.7.3. Expérimental :

Le dispositif expérimental est composé principalement d'un réservoir contenant de l'eau distillée, d'un bouilleur, d'une colonne à 5 plateaux, d'un condenseur, d'un flacon de récupération du condensat et d'un bassin de refroidissement.

La mixture de la vapeur et de l'huile essentielle à la sortie de la colonne était condensée dans un verre de condensation. Le condensat était collecté dans un flacon scellé et encore refroidi dans de l'eau et un bain de glace.

Deux phases de liquides ont été obtenues :

- 1) Une phase organique composée principalement de l'huile essentielle,
- 2) Une phase aqueuse contenant une quantité importante de l'huile essentielle dont l'extraction se fait par l'éthyl-éther.

La quantité d'anis a été divisée entre les 5 plateaux et le rendement d'extraction était défini par :

$$q = \frac{m_{to}}{M} = \frac{m_{oo} + m_{oa}}{m_{as}} \quad (\text{II.39})$$

Où q est le rendement d'extraction, m_{to} la masse totale de l'huile extraite (g), M : la masse d'anis, m_{oo} la masse de la phase organique extraite et m_{as} la masse d'huile extraite par l'éthyl éther de la phase aqueuse.

II.7.4. Bilan de masse :

Le bilan global effectué sur la colonne donne :

$$G_s y_{in} - G_s q(t) = \frac{dm_{ol}}{dt} \quad (\text{II.40})$$

Où m_{ol} est la masse de l'huile contenue dans la colonne, y_{in} la fraction en poids de l'huile essentielle à l'entrée de la colonne, $q(t)$ la fraction en masse de la vapeur d'huile essentielle à la sortie de la colonne à un temps t et G_s la vitesse du flux massique de la vapeur (kg s^{-1}).

La vapeur alimentant la colonne est fraîche et ne contient pas de l'huile essentielle et l'équation (II.94) devient :

$$q(t) = - \frac{1}{G_s} \frac{dm_{ol}}{dt} \quad (\text{II.41})$$

En considérant M_i la masse de la partie inerte des graines et M la masse des graines.

A tout moment on a :

$$M_i = M (1 - x(t)) \quad (\text{II.42})$$

Avec : $x(t)$ la fraction massique de l'huile dans les graines a un moment t .

La masse de l'huile dans la colonne a un temps t est donc donnée par :

$$\begin{aligned} m_{ol}(t) &= Mx(t) + \varepsilon \rho_s V_c q(t) \\ &= M_i \frac{x(t)}{1 - x(t)} + \varepsilon \rho_s V_c q(t) \end{aligned} \quad (\text{II.43})$$

Où ε caractérise le vide dans la colonne, ρ_s est la densité de la vapeur et V_c est le volume de la colonne.

Alors,

$$dm_{ol} = M_i \frac{dx}{(1 - x)^2} + \varepsilon \rho_s V_c dq \quad (\text{II.44})$$

Le bilan de masse est devient :

$$-G_s q dt = M_i \frac{dx}{(1-x)^2} + \varepsilon \rho_s V_c dq \quad (\text{II.45})$$

Après intégration :

$$x(t) = 1 - \frac{1 - x_0}{1 - \frac{G_s}{M_0} \int_0^t q(t) dt + \frac{\varepsilon \rho_s V_c}{M_0} (q_0 - q)} \quad (\text{II.46})$$

Vitesse d'extraction :

La vitesse au cours de laquelle l'huile est transférée vers la vapeur peut être décrite par l'équation suivante :

$$- \frac{dm_{ol}}{dt} = K A (x - x^*) \quad (\text{II.47})$$

Où K est un coefficient global de transfert de matière ($\text{g huile h}^{-1} \text{ m}^{-2}$), A est la surface disponible pour le transfert de matière (m^2) et x^* est une fraction d'huile dans les graines supposée en équilibre avec la vapeur.

On admettra que x^* est proportionnel à la pression de vapeur de l'huile à une température donnée :

$$x^* = \mu P^0$$

Où μ est un paramètre de proportionnalité et P^0 est la pression de vapeur pure de l'anéthol à une température T.

En combinant les équations (II.44) et (II.47), on obtient l'équation différentielle suivante :

$$M_i \frac{1}{(1-x)^2} \frac{dx}{dt} + \varepsilon \rho_s V_c \frac{dq}{dt} = -K A (x - \mu P^0) \quad (\text{II.48})$$

En considérant la surface spécifique de transfert de masse, $a = A / m_{as}$ ($\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$) et $\bar{s} = \varepsilon \rho_s V_c / M$,

L'équation (II.48) devient:

$$\frac{1-x_0}{(1-x)^2} \frac{dx}{dt} + \frac{-dq}{s} \frac{dq}{dt} = -Kax + \mu KaP^0 \quad (\text{II.49})$$

Et si on considère que $x \ll 1$, l'équation (II.102) devient:

$$\frac{dx}{dt} + \frac{-dq}{s} \frac{dq}{dt} = -Kax + \mu KaP^0 \quad (\text{II.50})$$

La configuration du système utilisé dans ce travail, était efficace pour extraire l'huile essentielle d'anis. En effet, 90% de l'huile a été extraite au bout de 2h 30min comparé avec les autres techniques qui nécessite plus de temps.

Les analyses des courbes des vitesses d'extraction ont révélé deux régimes de transfert de matière

- a) Le premier correspond à une extraction de surface insaturée.
- b) Le second correspond à un transfert de matière lent depuis les parties profondes.

Conclusion

Les différents modèles, développés dans ce chapitre, décrivant le transfert de matière solide-liquide, reposent sur des hypothèses simplificatrices qui ne reflètent pas fidèlement l'expérience. Ces hypothèses peuvent être source d'erreur conduisant ainsi à des modèles mathématiques imprécis.

Chapitre III :

Application des différents modèles et validité des hypothèses

Plusieurs modèles ont été publiés récemment pour décrire le processus d'extraction des huiles essentielles par hydrodistillation, certains font intervenir des paramètres diffusionnels, d'autres des équilibres thermodynamiques. Les chercheurs ont entrepris différentes approches reposant toutes sur l'hypothèse de considérer l'huile globale comme étant un pseudo constituant unique de propriétés physiques et diffusionnelles moyennes, malgré la diversité de la composition et la complexité de l'huile.

Cette hypothèse semble être primordiale pour l'établissement d'un modèle décrivant le transfert de matière solide-liquide. Nous avons ainsi porté notre attention sur l'étude de sa validité.

III.1.Définition d'une huile essentielle :

Une huile essentielle est une essence végétale, autrement dit, un liquide concentré et hydrophobe des composés aromatiques volatils d'une plante [20].

Le terme « huile » s'explique par la propriété que présentent ces composés de se solubiliser dans les graisses et par leur caractère hydrophobe.

Le terme « essentielle » fait référence au parfum, à l'odeur plus ou moins forte dégagée par la plante.

L'huile essentielle est la sécrétion naturelle de la plante. Elle est élaborée par ses organes sécréteurs qui sont localisés dans les différentes parties des plantes et des arbres aromatiques: semence, racine, bois, feuille, fruit et fleur [2].

III.1.1.Présentation des plantes :

III.1.1.1. L'eucalyptus :

L'Eucalyptus est une espèce d'arbre largement cultivée, appartenant à la famille des myrtacées et connue pour sa production d'huile essentielle. L'Eucalyptus Cinerea est l'espèce la moins explorée connue pour sa forte teneur en 1,8-Cinéole et pourrait servir d'alternative source pour la production du cinéole. Elle est largement utilisée dans les médicaments, la parfumerie et les préparations de saveur. L'Eucalyptus Cinerea est constitué principalement des composés suivants : 1,8-Cinéole, Limonène et α -Terpinéol et est connue d'avoir une structure sécrétrice globalement endogène [13].

III.1.1.2. La sauge :

La sauge (*Salvia officinalis* L) est un sous-arbrisseau de 30-50 cm, appartenant à la famille des Lamiacées, très rameux, très aromatique, à racine ligneuse, brunâtre, fibreuse.

Elle est cultivée dans les jardins comme plante condimentaire et officinale ou tout simplement pour la beauté de son feuillage et de ses fleurs, on l'appelle aussi herbe sacrée ou thé d'Europe.

La feuille de sauge est riche en flavonoïdes et en huile essentielle qui lui donne son goût épicé et son odeur aromatique.

La sauge a une structure sécrétrice plus exogène qu'endogène (mixte) [21].

III.1.1.3.Le romarin :

Le romarin (*Rosmarinus officinalis* L) est un arbuste vert, de 60cm à 2m de haut et pouvant vivre jusqu'à 30 ans. Il appartient aussi à la famille des Lamiacées.

Il est reconnu comme une des meilleures sources d'antioxydants d'origine naturelle.

L'huile essentielle de romarin est utilisée dans l'industrie cosmétique (savons, parfums, ...) ainsi que par l'industrie alimentaire (desserts, bonbons, ...). Le romarin dénote une structure sécrétrice exogène [22].

III.1.1.4.La coriandre :

La coriandre (*Coriandrum sativum*) est une plante herbacée annuelle de 20cm de largeur et 75cm de hauteur. Elle appartient à la famille des Ombellifères.

La graine, qui a une odeur anisée orientale, légèrement épicée, camphrée et musquée, est distillée pour obtenir les huiles essentielles. L'huile essentielle est un stimulant digestif, elle limite l'aérophagie et les flatulences, stimule le système glandulaire et respiratoire. En diffusion, elle dégage une odeur euphorisante. Elle est constituée principalement de Linalol (environ 70%) et dénote une structure sécrétrice endogène [23].

III.1.1.5.La menthe verte:

La menthe verte est une plante herbacée vivace de la famille des Lamiacées, principalement cultivée pour l'huile produite à partir de ses feuilles. Elle est utilisée en médecine et pour les usages alimentaires.

Sa culture a une importance économique, en raison de sa capacité à produire et à stocker l'huile essentielle, qui est utilisée dans les produits d'hygiène buccale, produits pharmaceutiques, les cosmétiques et les aliments. Elle dénote une structure sécrétrice particulièrement exogène [24].

III.1.1.6.L'anis :

L'anis (*Pimpinella anisum* L.) est une plante herbacée annuelle appartenant à la famille des apiacées. C'est une plante médicinale antiparasitaire, antibactérienne, stimulant de la digestion.

L'huile essentielle d'Anis contient l'anéthol (85%) comme ingrédient actif, elle contient aussi plusieurs composés tels que l'estragol, l'anisaldéhyde et le dérivé phénylpropane. Elle est utilisée pour le traitement de quelques maladies telles que l'épilepsie, elle a une structure sécrétrice endogène [25].

Notons que la modélisation a été faite sur la base des résultats expérimentaux déjà publiés. Nous nous sommes intéressés à l'extraction par hydrodistillation des huiles essentielles. Les références sont données ci-dessous :

Eucalyptus	:	Kiran Babu et al	[13]
Sauge	:	Charchari et al	[21]
Romarin	:	Charchari et al	[26]
Coriandre	:	Benyoussef et al	[12]
Menthe	:	Benyoussef et al	[27]
Anis	:	Benyoussef et al	[28]

Dans un premier temps, nous appliquons quelques modèles détaillés dans le chapitre précédent aux six espèces préalablement décrites, et nous évaluons leurs différents paramètres. Puis, nous menons une étude comparative permettant de déterminer le modèle qui décrit le mieux le processus d'extraction dans les conditions considérées.

III.2. Modèle de Kiran Babu:

Kiran Babu et al [13] ont proposé l'équation d'adsorption de Langmuir sous forme de corrélation, pour simuler l'extraction de l'huile essentielle des feuilles d'Eucalyptus Cinerea par hydrodistillation. Le modèle ne fait pas intervenir les paramètres diffusionnels, il est sensé mieux représenter les cinétiques des huiles essentielles. Nous avons tenté de lui apporter une signification physique en considérant un équilibre interfacial entre la concentration de l'huile dans le solide et celle dans le fluide.

III.2.1. Démonstration de l'équation :

Soit :

$m(t)$ la quantité de soluté quittant le solide et diffusant dans le liquide à tout moment de l'hydrodistillation (g)

C_0 la concentration initiale du soluté (g/kg)

$C_S(t)$ la concentration du soluté dans la phase solide (g/kg)

$C_L(t)$ la concentration du soluté dans la phase fluide (g/kg)

M_S la masse de la matière végétale (kg)

M_L la masse du liquide (kg).

Au moment : $t=0$ $C_S(t)=C_0$

- Nous devons à tout moment, avoir l'égalité suivante :

$$C_S(t) = C_0 - \frac{m(t)}{M_S} = C_0 - q(t) \quad (\text{III.1})$$

Où :

$q(t)$: rendement en huile essentielle à un temps t .

Par ailleurs, la concentration du soluté au sein du liquide est donnée par :

$$C_L(t) = \frac{m(t)}{M_L} \quad (\text{III.2})$$

En divisant le numérateur et le dénominateur par la quantité M_S :

$$C_L(t) = \frac{m(t)/M_S}{M_L/M_S} = \frac{m(t)/M_S}{D \rho_l t / M_S} \quad (\text{III.3})$$

Où :

$D \rho_l$: débit massique de la vapeur (kg/min)

t : temps d'hydrodistillation (min)

L'équation (III.3) devient :

$$C_L(t) = \frac{q(t)}{D_{sp} \rho_l t} \quad (III.4)$$

Avec :

D_{sp} : débit spécifique (m³/kg.s)

A l'équilibre, on introduit le coefficient de partage solide-liquide « P » :

$$C_s(t) = P C_l(t) \quad (III.5)$$

En injectant les équations (III.1) et (III.4) dans (III.5) :

$$C_0 - q(t) = P \left[\frac{q(t)}{D_{sp} \rho_l t} \right] \quad (III.6)$$

Ce qui nous mène à écrire que :

$$q(t) = \frac{C_0}{\left[1 + \frac{P}{D_{sp} \rho_l t} \right]} \quad (III.7)$$

$$\frac{1}{q(t)} = \frac{1}{C_0} + \frac{1}{C_0} \frac{P}{D_{sp} \rho_l t} \quad (III.8)$$

III.1.2. Simulations et discussions des résultats du modèle:

Equation du modèle :

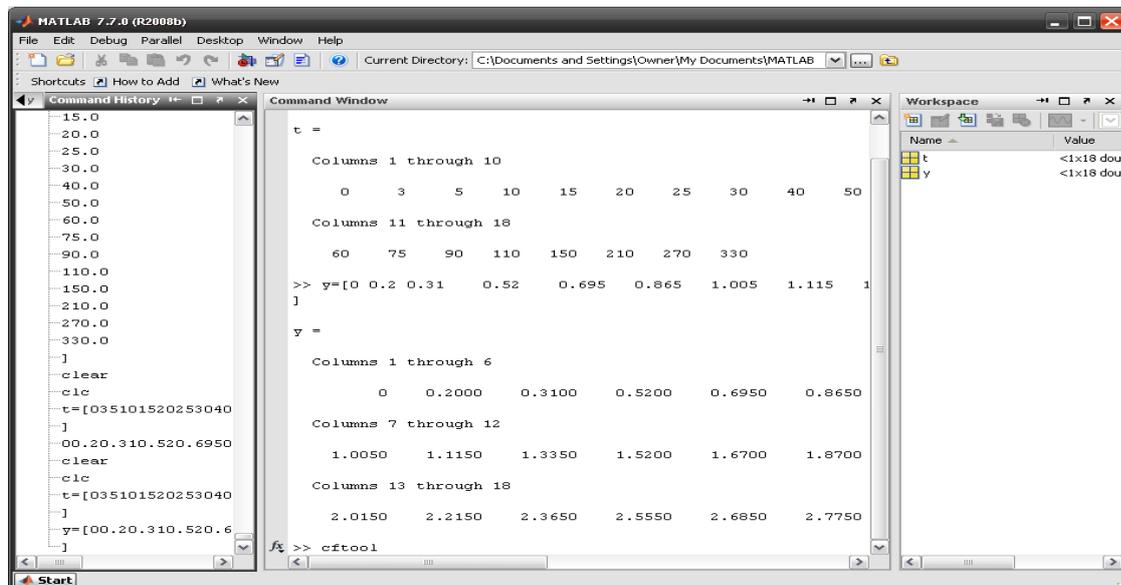
$$\frac{1}{q(t)} = \frac{1}{q_0} + \frac{b}{q_0} \frac{1}{t} \quad \Leftrightarrow \quad q = \frac{q_0 t}{b + t} \quad (III.9)$$

L'équation (III.9) est analogue à (III.8) avec $q_0=C_0$ et $b = \frac{P}{D_{sp} \rho l}$

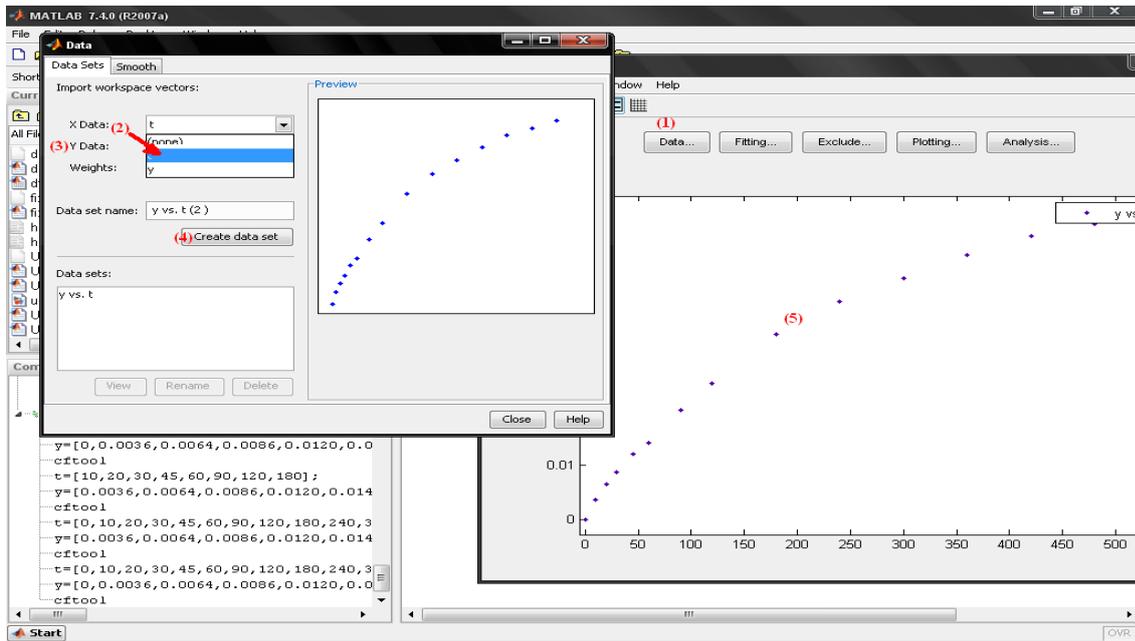
III.2.2.1. Application du modèle de Kiran Babu à différentes huiles essentielles:

Nous avons dans un premier temps, pensé à appliquer le modèle proposé par Kiran Babu [13] pour l'huile essentielle d'Eucalyptus :

Dans une première étape, on introduit les valeurs des résultats expérimentaux, puis la commande « **cftool** »

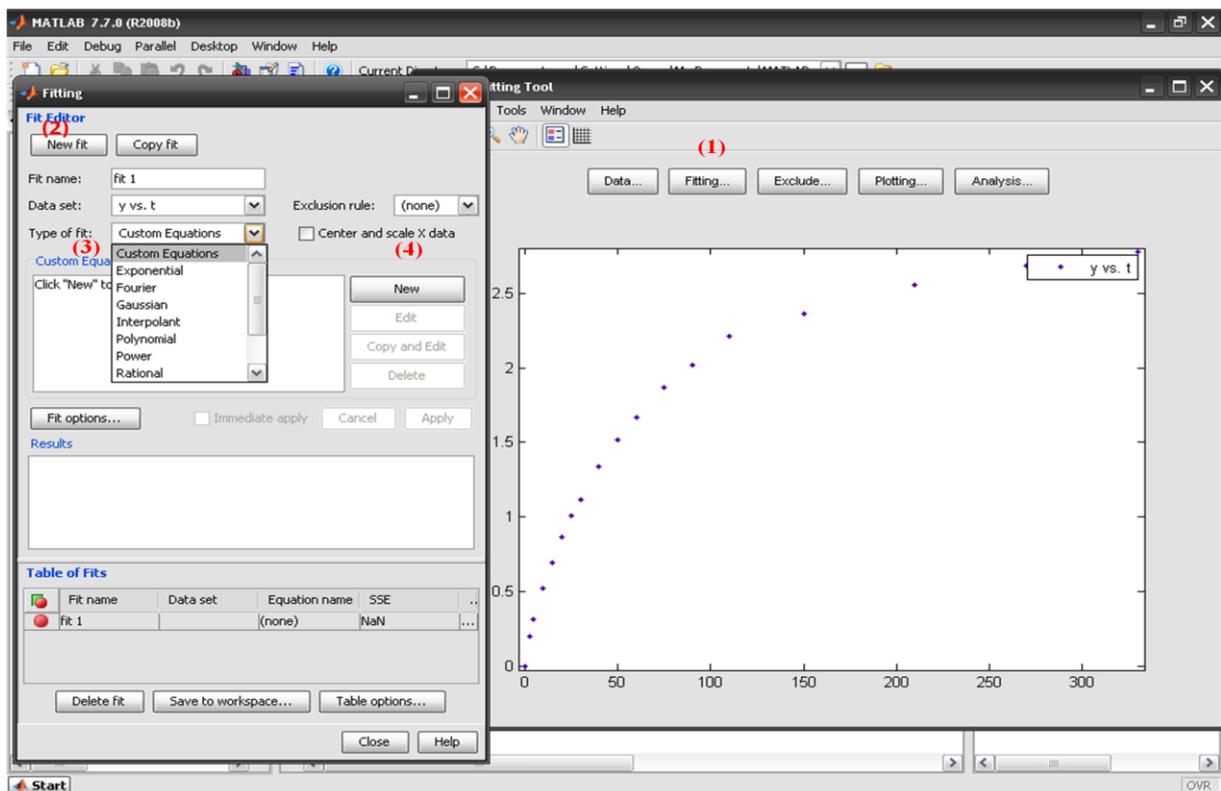


Dans une 2^{ème} étape, on utilise la commande « **data** » (1), puis on sélectionne les repères x (2) et y (3), afin de tracer les points expérimentaux à l'aide de la commande « create data »(4).



Après avoir tracé les points expérimentaux, nous utilisons les commandes suivantes :

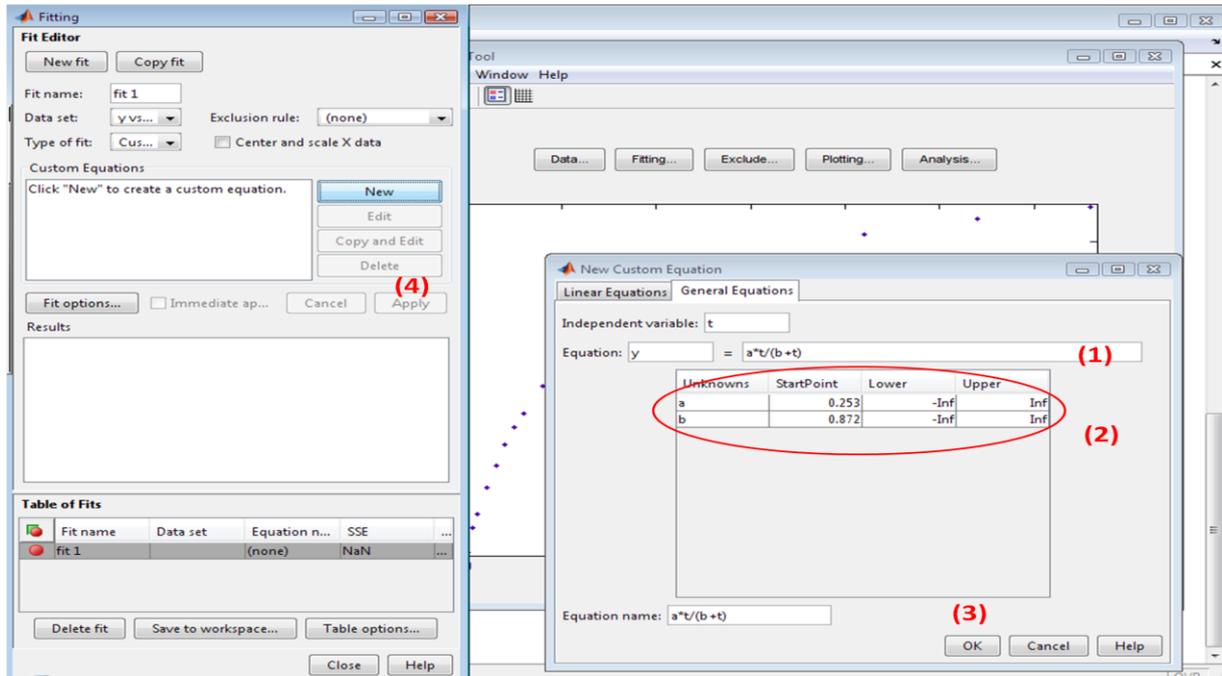
- 1- « **Fiting** »
- 2- « **New Fit** »
- 3- On sélectionne le type de l'équation « **Type of Fit** » (*Custom Equations*)
- 4- « **New equaton** »



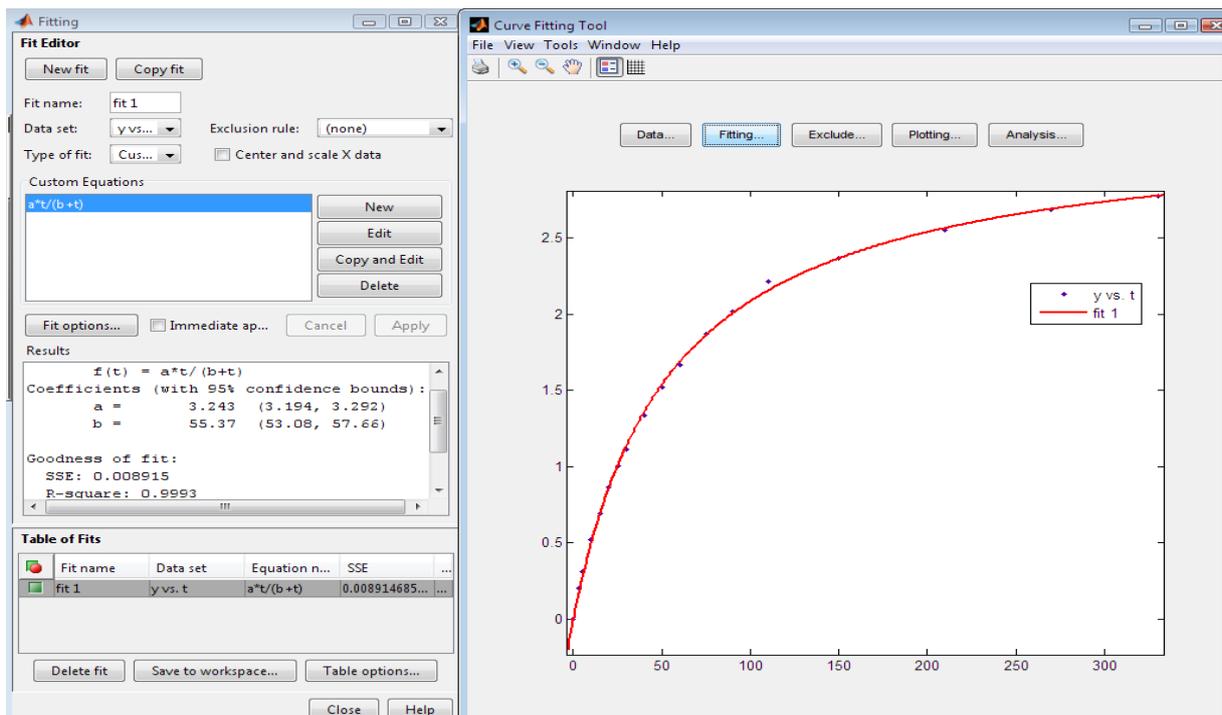
Après avoir sélectionné le type de l'équation,

1- On introduit l'équation du Modèle

2- On définit le domaine de variation de chaque paramètre et sa valeur initiale



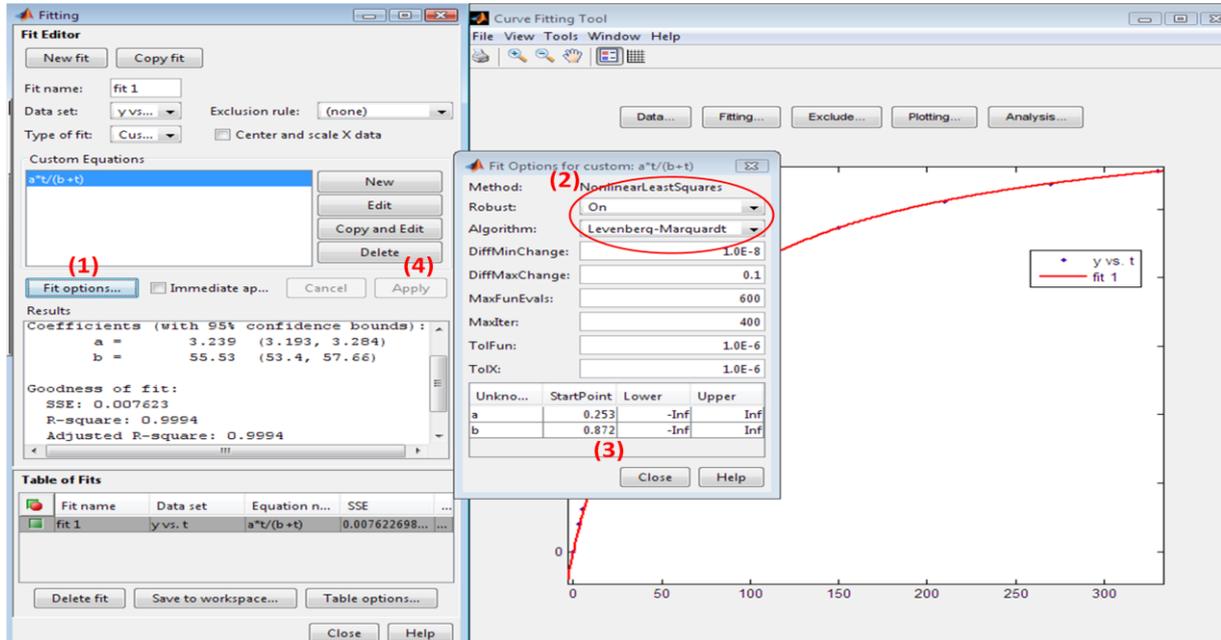
Puis, on aura la simulation par le modèle, et les valeurs des paramètres.



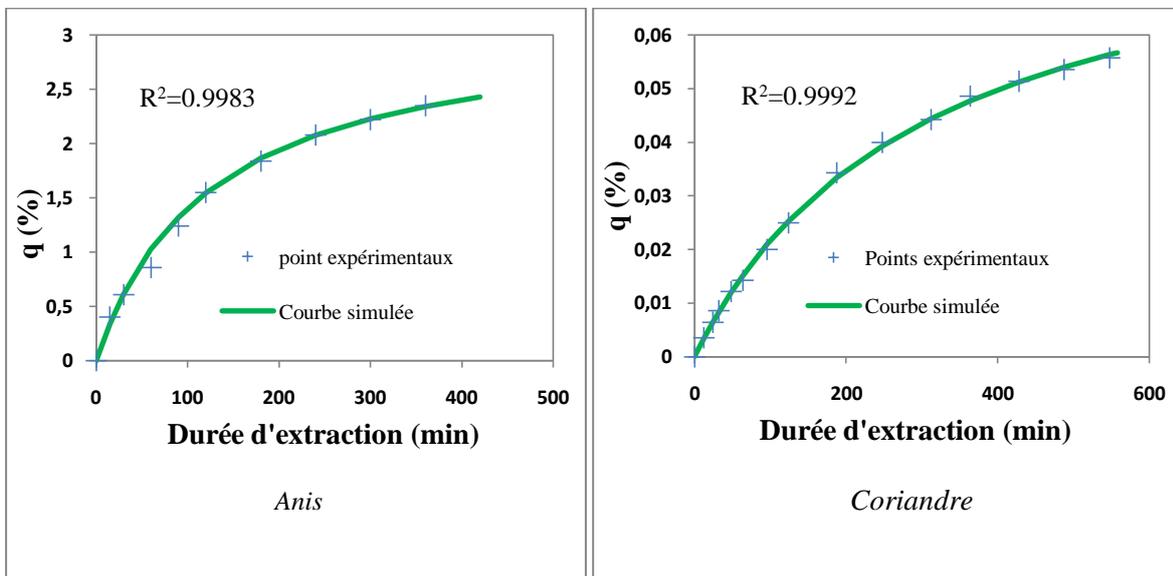
Pour Réajuster, nous utilisons l'algorithme de Levenberg-Maquart comme suit :

1- «Fit options »

2- « On Levenberg-Maquart»



Ainsi, La simulation de l'extraction des différentes huiles par le modèle de Kiran Babu a donné les résultats suivants :



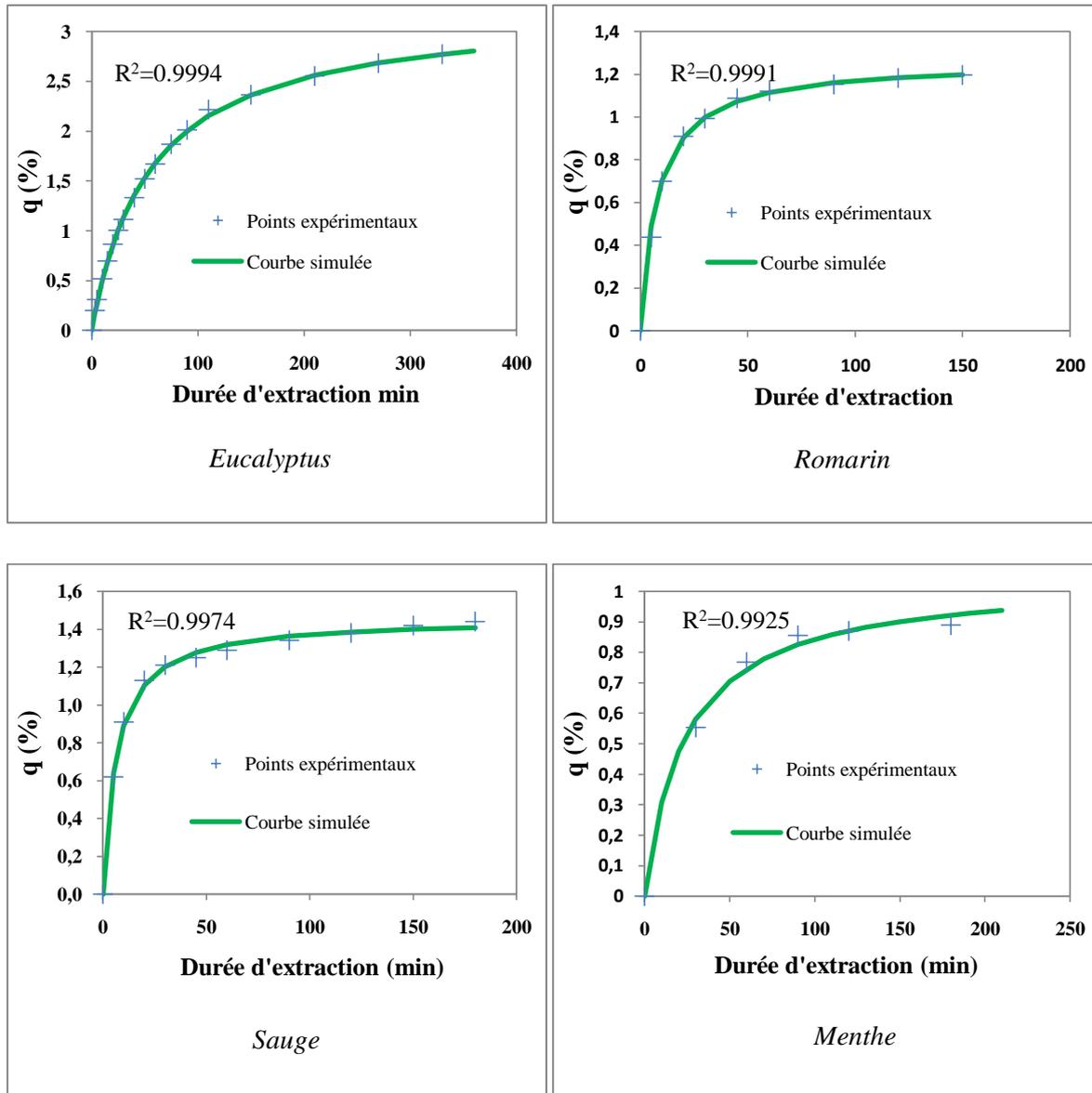


Figure III.1. Simulation de l'extraction des différentes huiles par le modèle de Kiran Babu

Nous avons porté sur le tableau ci-dessous, les différents paramètres du modèle :

Tableau III.1. Paramètres déterminés à l'aide du modèle de Kiran Babu

Structure sécrétrice	Nom de l'huile	q_0	b	R^2	R^2_{moy}
Endogènes	Eucalyptus	3.239	55.53	0.9994	0.9989
	Coriandre	0.088	304.7	0.9992	
	Anis	3.147	124.2	0.9983	
Exogènes	Menthe	1.044	23.92	0.9925	0.9963
	Romarin	1.262	7.907	0.9991	
	Sauge	1.459	6.398	0.9974	

Les résultats indiquent que la corrélation rapportée par Kiran Babu et al [13], à laquelle nous avons donné un sens physique par une contribution à sa démonstration, paraît s'adopter à l'ensemble des plantes étudiées et donne des simulations très satisfaisantes ($R^2 > 0.99$ dans tous les cas).

III.2.2.2. Application du modèle de Kiran Babu aux constituants d'eucalyptus:

La simulation de l'entraînement des différents constituants d'eucalyptus par le modèle de Kiran Babu [13] nous a donné les résultats suivants :

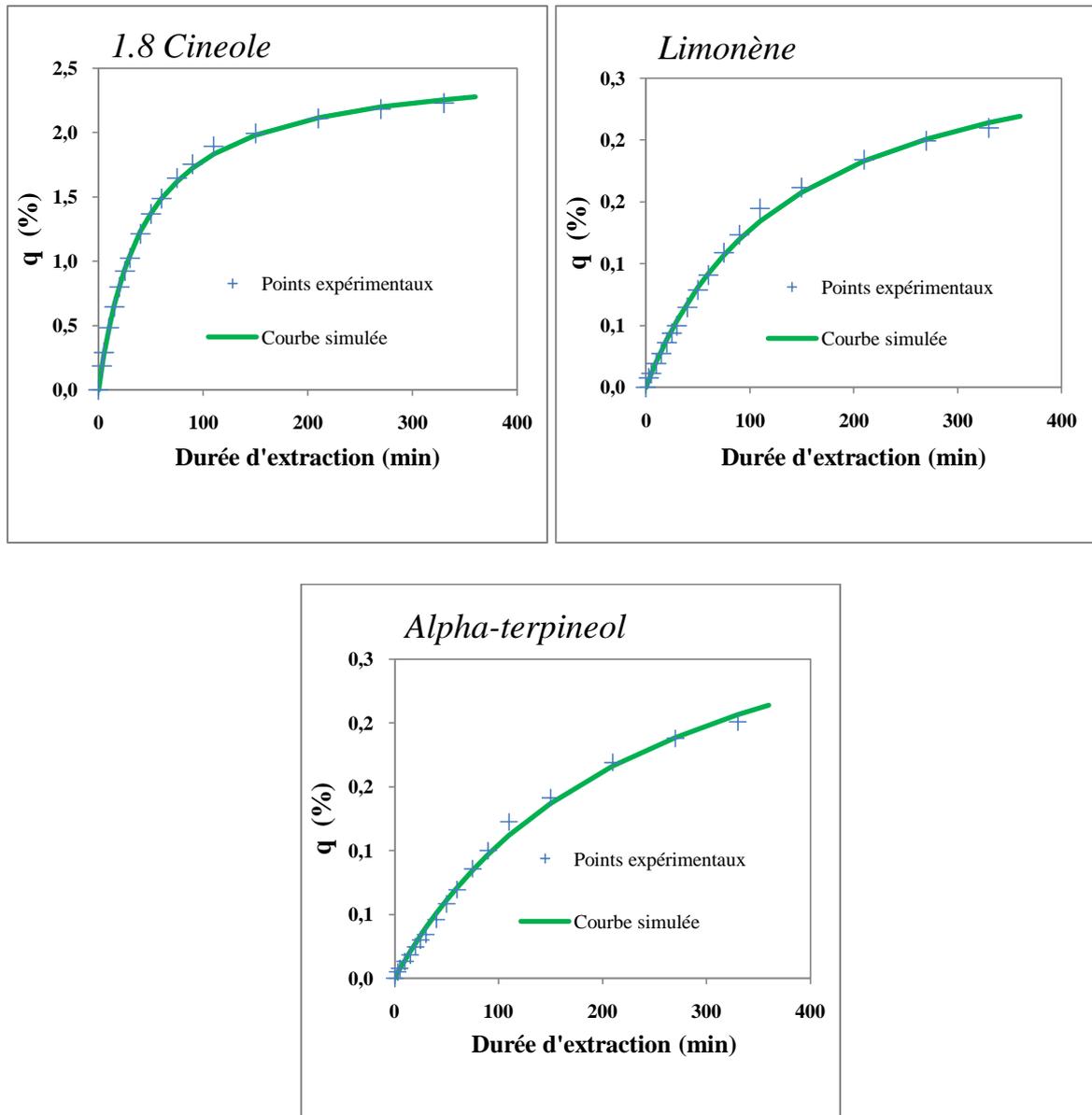


Figure III.2. Simulation de l'extraction des différents constituants de l'Eucalyptus par le modèle de Kiran Babu

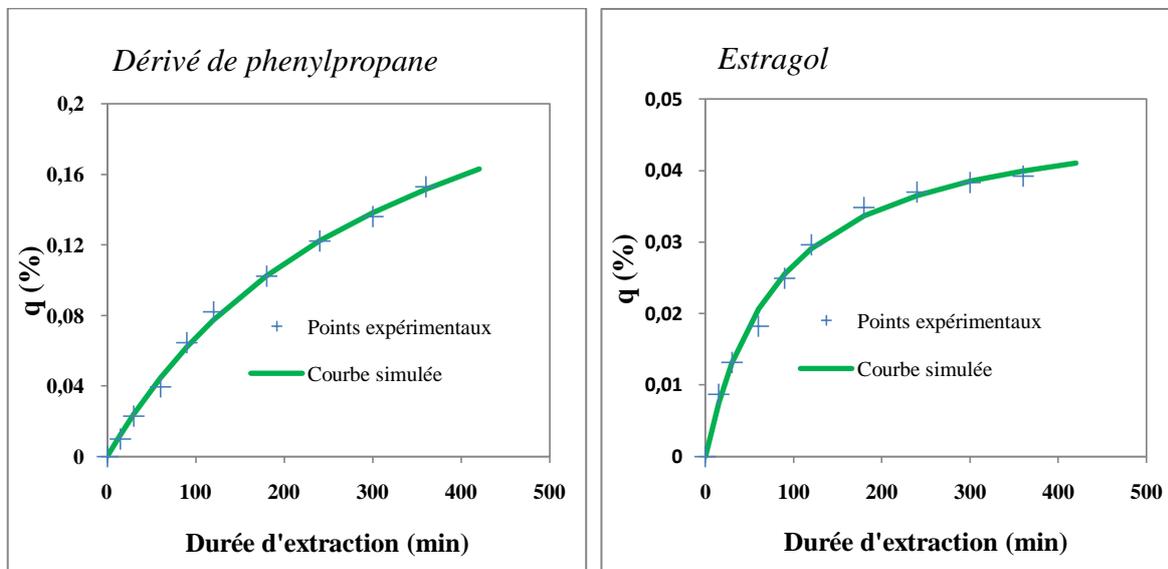
Nous avons porté sur le tableau ci-dessous, les différents paramètres du modèle :

Tableau III.2. Les paramètres du modèle pour les constituants de l'Eucalyptus

Paramètres	Huile essentielle	Limonène	1,8Cinéole	α -Terpinéol
q_0	3.239	0.3042	2.549	0.3577
b	55.53	139.1	42.96	241.5
R^2	0.9994	0.9978	0.9991	0.9964

III.2.2.3. Application du modèle de Kiran Babu aux constituants d'anis:

La simulation de l'entraînement des différents constituants d'anis par le modèle de Kiran Babu [13] nous a donné les résultats suivants :



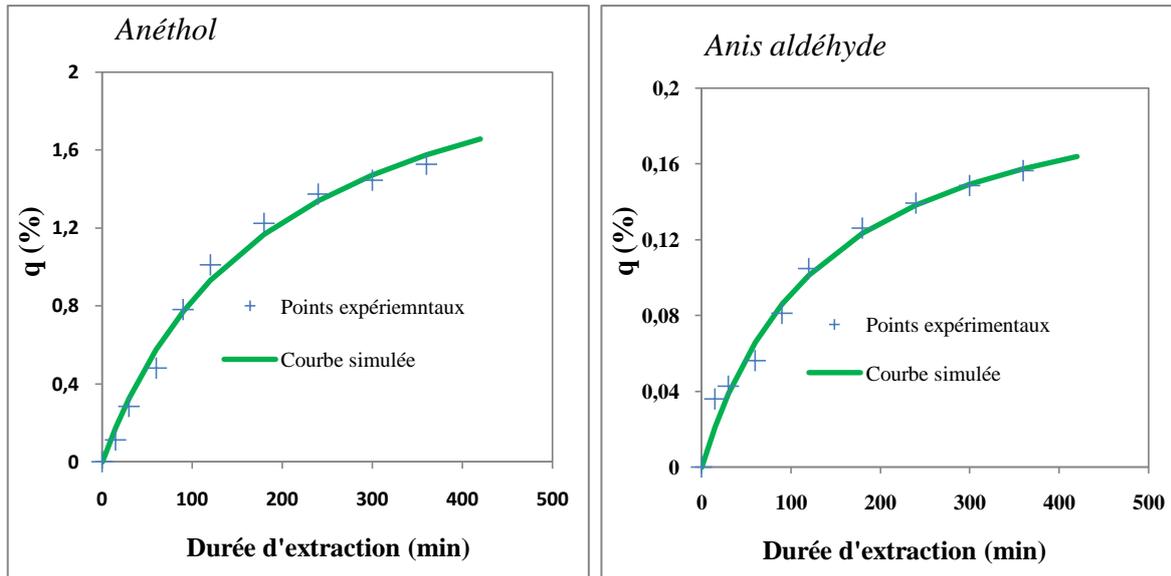


Figure III.3. Simulation de l'extraction des différents constituants de l'Anis par le modèle de Kiran Babu

Nous avons porté sur le tableau ci-dessous, les différents paramètres du modèle :

Tableau III.3. Les paramètres du modèle pour les constituants d'Anis

Paramètres	HE	Estragol	Anéthol	Anisaldéhyde	Dérivé du phénylpropane
a	3.147	0.0491	2.41	0.2179	0.2922
b	124.2	82.71	191.2	138	333
R ²	0.9983	0.9942	0.9903	0.987	0.9974

Nous constatons d'après les tableaux (III.2) et (III.3), que les paramètres du modèle de Kiran Babu ne sont pas comparables. Ce qui nous mène à remettre en cause l'hypothèse de considérer l'huile comme un pseudo constituant unique avec des propriétés physiques moyennes.

Pour chaque constituant i , l'équation est donnée par :

$$q_i(t) = \frac{q_{i0} t}{t + b_i} \quad (\text{III.10})$$

Théoriquement, nous avons à tout moment :

$$q_{HE} (t) = \sum_{i=1}^n q_i (t) \quad (\text{III.11})$$

-Pour l'Eucalyptus : $q_{HE} (t) = \frac{3.239 t}{t+55.53}$

$$\sum_{i=1}^3 q_i (t) = \frac{q_{L0} t}{t+b_L} + \frac{q_{C0} t}{t+b_C} + \frac{q_{T0} t}{t+b_T}$$

$$\sum_{i=1}^3 q_i (t) = \frac{0.3042 t}{t+139.1} + \frac{2.549 t}{t+42.96} + \frac{0.3577 t}{t+241.5}$$

À la fin de l'extraction $q_{HE} = 2.7603\%$ et $\sum_{i=1}^3 q_i = 2.7507\%$

-Pour l'Anis : $q_{HE} (t) = \frac{3.147 t}{t+124.2}$

$$\sum_{i=1}^4 q_i (t) = \frac{q_{E0} t}{t+b_E} + \frac{q_{A0} t}{t+b_A} + \frac{q_{AA0} t}{t+b_{AA}} + \frac{q_{D0} t}{t+b_D}$$

$$\sum_{i=1}^4 q_i (t) = \frac{0.0491 t}{t+82.71} + \frac{2.41 t}{t+191.2} + \frac{0.2179 t}{t+138} + \frac{0.2922 t}{t+333}$$

À la fin de l'extraction $q_{HE} = 2.3398\%$ et $\sum_{i=1}^4 q_i = 1.9233\%$

Nous remarquons d'après ces calculs simples, que le rendement global en huile d'Eucalyptus peut être retrouvé en faisant la somme des rendements de ses 3 constituants majoritaires. Ceci s'explique par leur participation importante dans la composition de l'huile globale (95%), ce qui conduit à une erreur moindre. Contrairement à l'Anis où ses 4 constituants majoritaires comptent près de 80% du total.

Nous concluons qu'en faisant la sommation des rendements de tous les constituants, nous retombons sur le rendement en huile global.

L'application aux différents constituants qui représentent la quasi-totalité de l'huile de ce modèle et notre approche cumulative montrent que l'équation du modèle est la somme de plusieurs équations.

Les paramètres cinétiques très différents, ne nous permettent pas de réduire cette expression à un seul terme, décrivant l'huile essentielle comme un pseudo constituant unique.

III.3.Modèle de Milojević et al:

Milojević et al [14] ont proposé un modèle mathématique pour simuler l'extraction de l'huile essentielle à partir des baies broyées du genévrier par hydrodistillation.

III.3.1. Simulations et discussions des résultats du modèle:

Equation du modèle :

$$q=q_0(1 - (1-B)e^{-kt}) \quad (\text{III.12})$$

III.3.1.1.Application du modèle de Milojević à différentes huiles essentielles:

Nous avons porté sur les figures ci-dessous les résultats de simulation de l'extraction des différentes huiles par le modèle de Milojević [14]:

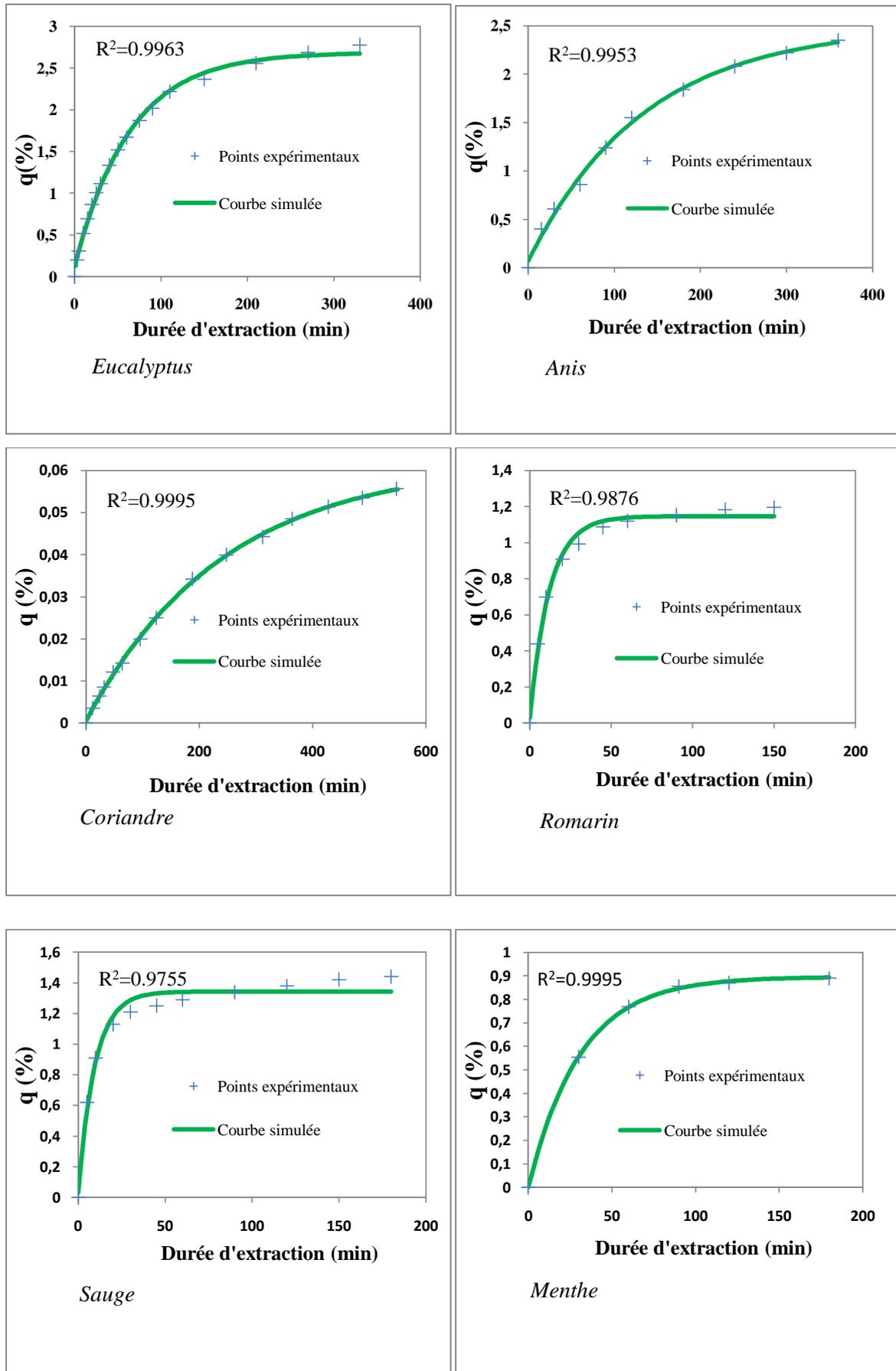


Figure III.4. Simulation de l'extraction des différentes huiles par le modèle de Milojević

Nous avons porté sur le tableau ci-dessous, les différents paramètres du modèle :

Tableau III.4. Paramètres évalués à l'aide du modèle de Milojević

Structure sécrétrice	Nom de l'huile	q_0	B	k	R ²	R ² moy
Endogènes	Eucalyptus	2.686	0.04623	0.01566	0.9963	0.9970
	Coriandre	0.06191	0.008053	0.004129	0.9995	
	Anis	2.497	0.02848	0.007411	0.9953	
Exogènes	Menthe	0.8959	2.22 10 ⁻¹⁴	0.0323	0.9995	0.9875
	Romarin	1.147	0.02728	0.08267	0.9876	
	Sauge	1.343	0.02504	0.1044	0.9755	

Les résultats obtenus ne paraissent pas plaider en faveur de la signification physique donnée au paramètre B par l'auteur de ce modèle [14].

En effet le tableau III.4 montre que ce paramètre a une valeur relativement faible, que ce soit dans le cas de plantes à dépôts endogènes ou exogènes.

Cependant, nous obtenons des valeurs comparables du paramètre B dans le cas du romarin, la sauge et l'anis qui présentent des localisations différentes des dépôts de l'huile essentielle.

La menthe avec ses poils sécréteurs et sa structure facilement accessible à la vapeur donne la valeur de B la plus faible ($2 \cdot 10^{-14}$), quasi nulle. Ce qui permet de conclure que la valeur de B rapportée dans le modèle, ne paraît pas refléter la facilité d'accès au soluté tel qu'il est dit dans l'article [14].

III.3.1.2. Application du modèle de Milojević aux différents constituants d'Eucalyptus:

Les résultats de la simulation de l'entraînement des constituants majoritaires d'Eucalyptus, par le modèle de Milojević [14] sont portés sur les figures suivantes:

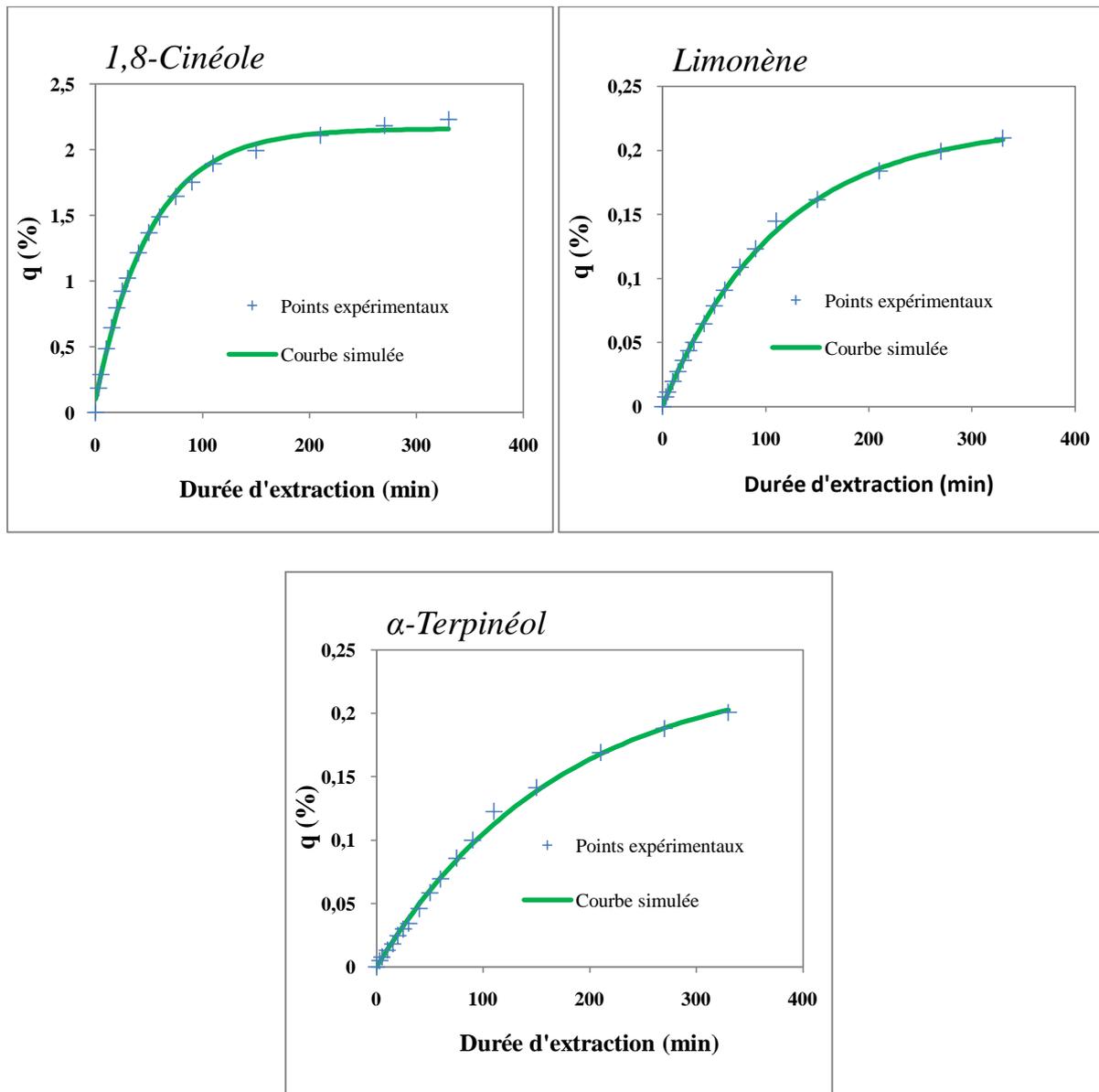


Figure III.5. Simulation de l'extraction des différents constituants de l'huile d'Eucalyptus par le modèle de Milojević

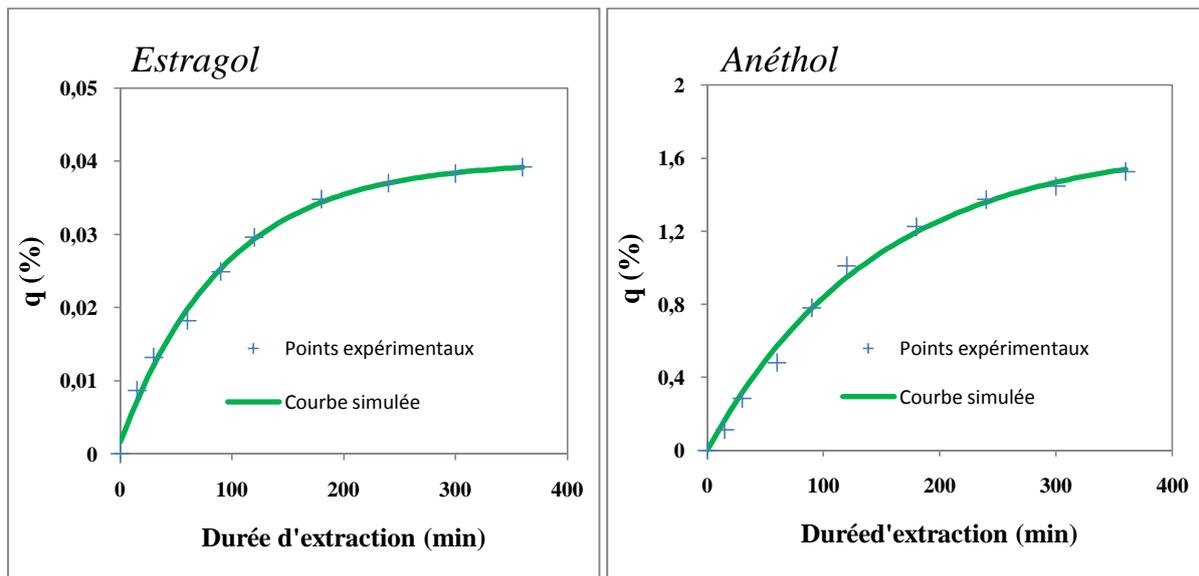
Nous avons récapitulé les paramètres du modèle pour l'ensemble des constituants de l'Eucalyptus dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.5. Les paramètres du modèle pour les constituants d'Eucalyptus

Paramètres	Limonène	1,8-Cinéole	α -Terpinéol	Huile essentielle
B	0.002819	0.04726	2.22E-14	0.04623
k	0.008835	0.01915	0.005871	0.01566
R	0.9994	0.9967	0.9983	0.9963
q0	0.2203	2.162	0.2369	2.686

III.3.1.3. Application du modèle de Milojević aux différents constituants d'Anis:

La simulation de l'entraînement des constituants majoritaires d'Anis, par le modèle de Milojević [14] a donné les résultats suivants :



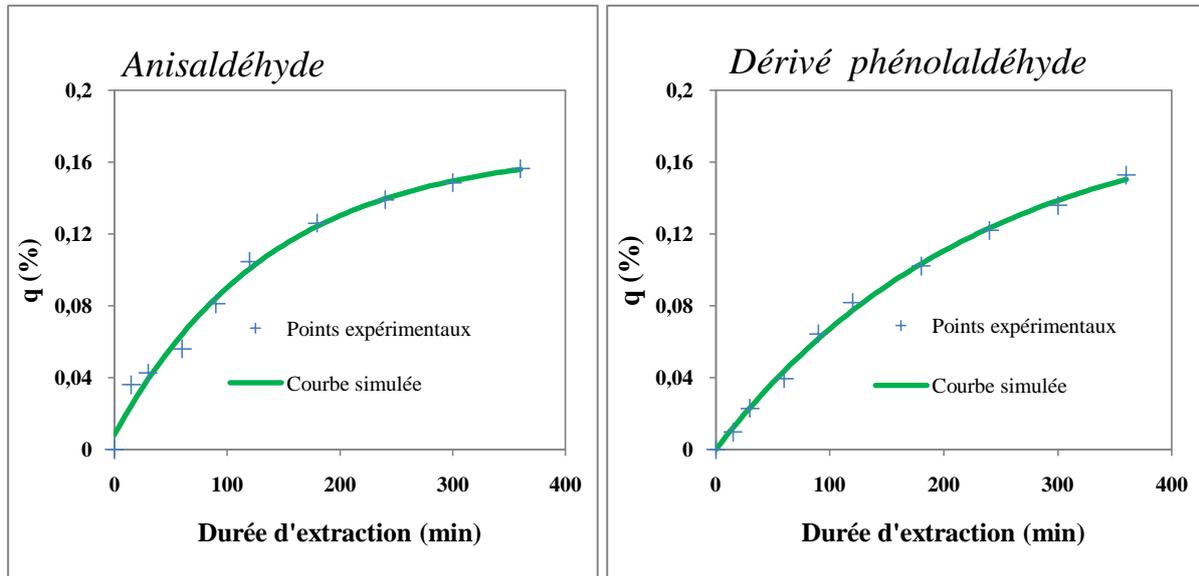


Figure III.6. Simulation de l'extraction des différents constituants de l'Anis par le modèle de Milojević

Nous avons récapitulé les paramètres du modèle pour l'ensemble des constituants de l'Anis dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.6. Les paramètres du modèle pour les constituants d'Anis

Paramètres	Estragol	Anéthol	Anisaldéhyde	Dérivé de phenylpropane	Huile essentielle
B	0.03868	2.22E-14	0.0479	2.22E-14	0.02848
k	0.0107	0.006917	0.00723	0.004367	0.007411
q	0.03998	1.679	0.1679	0.19	2.497
R ²	0.9936	0.9927	0.9882	0.997	0.9953

III.4.Modèle de 1^{er} ordre :

Koul et al [16] ont proposé un simple modèle cinétique de 1^{er} ordre pour simuler l'extraction de l'huile essentielle à partir de la Citronnelle par hydrodistillation.

III.4.1. Application du modèle de 1^{er} ordre à différentes huiles essentielles:

Equation du modèle :

$$q = q_0(1 - A e^{-kt}) \quad (\text{III.13})$$

La simulation de cette dernière équation est illustrée dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.7. Paramètres évalués à l'aide du modèle de 1^{er} ordre

Structure sécrétrice	Matière végétale	q_0	A	k	R^2	R^2_{moy}
Endogènes	Eucalyptus	2.686	0.9538	0.01566	0.9963	0.9970
	Coriandre	0.06191	0.9919	0.004129	0.9995	
	Anis	2.497	0.9715	0.007411	0.9953	
Exogènes	Menthe	0.8959	0.9996	0.0323	0.9995	0.9875
	Romarin	1.147	0.9727	0.08267	0.9876	
	Sauge	1.343	0.975	0.1044	0.9755	

Nous avons présenté sur le tableau suivant, les résultats du modèle de Milojević [14] et Koul [16] :

Tableau III.8. Comparaison entre le modèle de Milojević et le modèle de 1^{er} ordre

Matière végétale	Modèle de Milojević			Modèle de 1er ordre		
	q ₀	1-B	k	q ₀	A	k
Eucalyptus	2.686	0.9538	0.01566	2.686	0.9538	0.01566
Coriandre	0.06191	0.9919	0.004129	0.06191	0.9919	0.004129
Anis	2.497	0.9715	0.007411	2.497	0.9715	0.007411
Menthe	0.8959	1.0000	0.0323	0.8959	0.9996	0.0323
Romarin	1.147	0.9727	0.08267	1.147	0.9727	0.08267
Sauge	1.343	0.9750	0.1044	1.343	0.9750	0.1044

En comparant les valeurs des résultats obtenus par les deux modèles, nous constatons que le modèle de Milojević se réduit exactement à celui du 1^{er} ordre avec A=1-B.

III.5. Interprétation des résultats :

Nous remarquons que le modèle de Milojević [14] donne de bons résultats pour les différents constituants.

Si on écrit les équations q_i traduisant la cinétique de chaque constituant d'Eucalyptus et d'Anis respectivement :

$$q_i = q_{0i} - (1-B_i) e^{-k_i t} = q_{0i} - A_i e^{-k_i t} \quad (\text{III.14})$$

-Pour l'huile d'Eucalyptus :

$$q_c = q_{0C} - A_C e^{-k_C t} = 2.162 - 0.9527 e^{-0.01915t}$$

$$q_l = q_{0L} - A_L e^{-k_L t} = 0.2203 - 0.9972 e^{-0.08835t}$$

$$q_t = q_{0T} - A_T e^{-k_T t} = 0.2369 - e^{-0.005871t}$$

Nous remarquons que les k_i des constituants d'Eucalyptus ne sont pas du même ordre de grandeur.

-Pour l'huile d'Anis:

$$q_E = q_{0E} - A_E e^{-k_E t} = 0.03998 - 0.9614 e^{-0.0107t}$$

$$q_A = q_{0A} - A_A e^{-k_A t} = 1.679 - e^{-0.006917t}$$

$$q_{AA} = q_{0AA} - A_{AA} e^{-k_{AA} t} = 0.1679 - 0.9521 e^{-0.00723t}$$

$$q_D = q_{0D} - A_D e^{-k_D t} = 0.19 - e^{-0.004367t}$$

De même que précédemment, les valeurs des k_i diffèrent d'un composé à un autre.

Globalement, l'hypothèse de considérer l'huile comme un pseudo constituant unique avec des propriétés diffusionnelles moyennes, n'est pas vérifiée pour la simple raison que s'il y avait les mêmes paramètres cinétiques, les k_i seraient de même ordre de grandeur.

La diversité de l'huile essentielle fait que son équation doit être écrite sous la forme :

$$q_{He} = \sum_i^n q_i \tag{III.15}$$

$$q_{He} = \sum_i^n q_{0i} - \sum_i^n q_{0i} A_i e^{-k_i t} \tag{III.16}$$

Pour l'Eucalyptus par exemple, l'équation donnant le rendement de l'huile s'écrira comme suit :

$$q_{He} = q_{0C} + q_{0L} + q_{0T} - A_C e^{-k_C t} - A_L e^{-k_L t} - A_T e^{-k_T t}$$

L'équation (III.15) présente autant de termes exponentiels que de constituants, et avec une diversité comme celle qu'on vient de montrer, on ne peut la réduire à un seul terme exponentiel.

Conclusion :

L'objectif de cette partie était de vérifier l'hypothèse admise par l'ensemble des chercheurs, considérant l'huile essentielle comme un pseudo constituant unique avec des propriétés physiques et diffusionnelles moyennes.

L'application des modèles de Milojević et al [14] et de Kiran Babu et al [13] a montré que les paramètres cinétiques des constituants sont loin d'être comparables, ce qui remet en cause l'hypothèse considérée.

Chapitre IV :

Influence de la composition sur la structure du modèle

Nous venons de voir dans le chapitre précédent que l'hypothèse de considérer l'huile comme étant un pseudo composé unique de propriétés diffusionnelles moyennes est à prendre avec beaucoup de précaution.

Dans ce qui suit, afin de décrire la méthodologie adoptée menant à la détermination d'un modèle de contribution des constituants, nous nous sommes intéressés à la diversité de la composition de l'huile.

Dans le but de mener une étude comparative reconsidérant l'hypothèse émise par Sovova, nous avons envisagé de simplifier le modèle établi.

IV.1. Modèle de contribution des constituants (MCC):

Nous avons déduit du chapitre précédent que la complexité de l'huile essentielle fait que son équation doit être écrite sous la forme :

$$q_{He} = \sum_i^n q_i$$

$$q_{He} = \sum_i^n q_{0i} - \sum_i^n q_{0i} A_i e^{-k_i t}$$

A partir de ces résultats, nous pouvons envisager d'établir un modèle permettant de mettre en évidence la contribution des constituants. Une équation avec autant de termes exponentiels que de constituants.

IV.1. 1. Application du modèle :

Nous avons considéré deux huiles essentielles, l'Eucalyptus et l'Anis et nous leur avons appliqué l'équation précédente.

IV.1. 1.1. Application du modèle à l'huile d'Eucalyptus :

$$q_{He} = q_{0C} + q_{0L} + q_{0T} - b_C e^{-k_C t} - b_L e^{-k_L t} - b_T e^{-k_T t}$$

En remplaçant les paramètres obtenus dans le chapitre précédent :

$$\frac{q_{He}}{\sum_{i=1}^3 q_{0i}} = 1 - 0.786339 e^{-0.01915t} - 0.083874 e^{-0.08835t} - 0.0904 e^{-0.005871t} \quad (IV.1)$$

Sur la figure (IV.1), nous avons présenté la courbe relative à l'équation (IV.1) et les points expérimentaux :

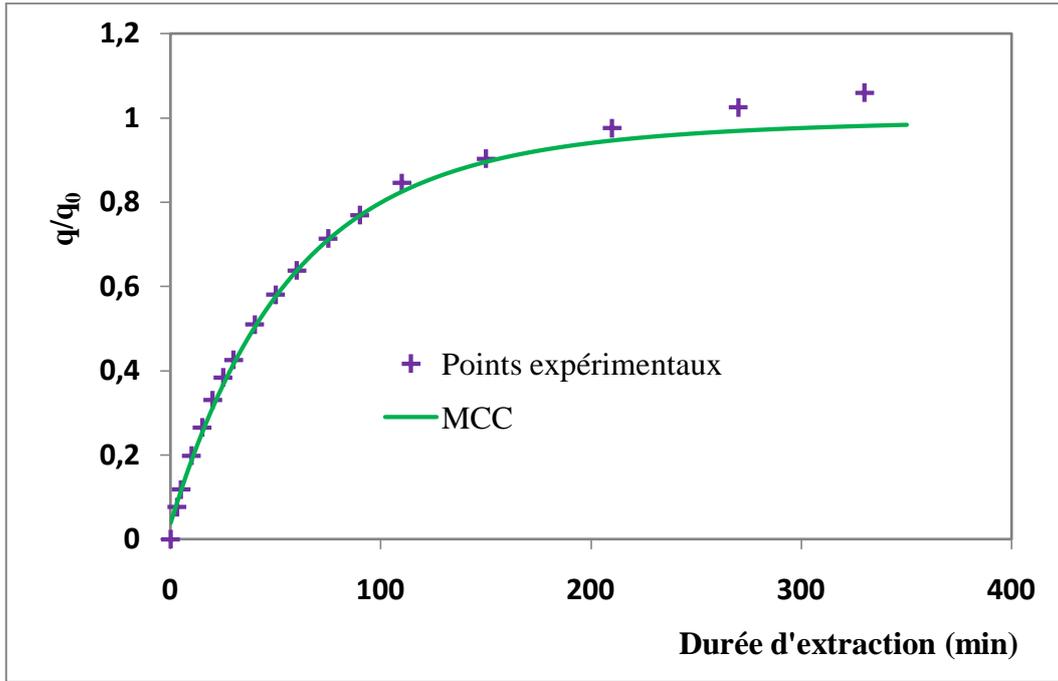


Figure IV.1. Simulation à l'aide du modèle de contribution des constituants de l'huile d'Eucalyptus.

A partir de la figure (IV.1), nous remarquons une assez bonne concordance entre les valeurs expérimentales et celles simulées.

En effet, les 3contituants majoritaires de l'Eucalyptus comptant plus de 95% de l'huile globale, représentent parfaitement les valeurs expérimentales durant les premiers moments d'extraction, par la suite une légère baisse est notée, due à la négligence des 5% restant.

IV.1. 1.2. Application du modèle à l'huile d'Anis:

$$q_{He} = q_{0E} + q_{0A} + q_{0AA} + q_{0D} - b_E e^{-k_E t} - b_A e^{-k_A t} - b_{AA} e^{-k_{AA} t} - b_D e^{-k_D t}$$

$$\frac{q_{He}}{\sum_{i=1}^3 q_{0i}} = 1 - 0.786339 e^{-0.01915t} - 0.083874 e^{-0.08835t} - 0.0904 e^{-0.005871t} \quad (IV.2)$$

L'équation (IV.2) est représentée par la figure ci-dessous :

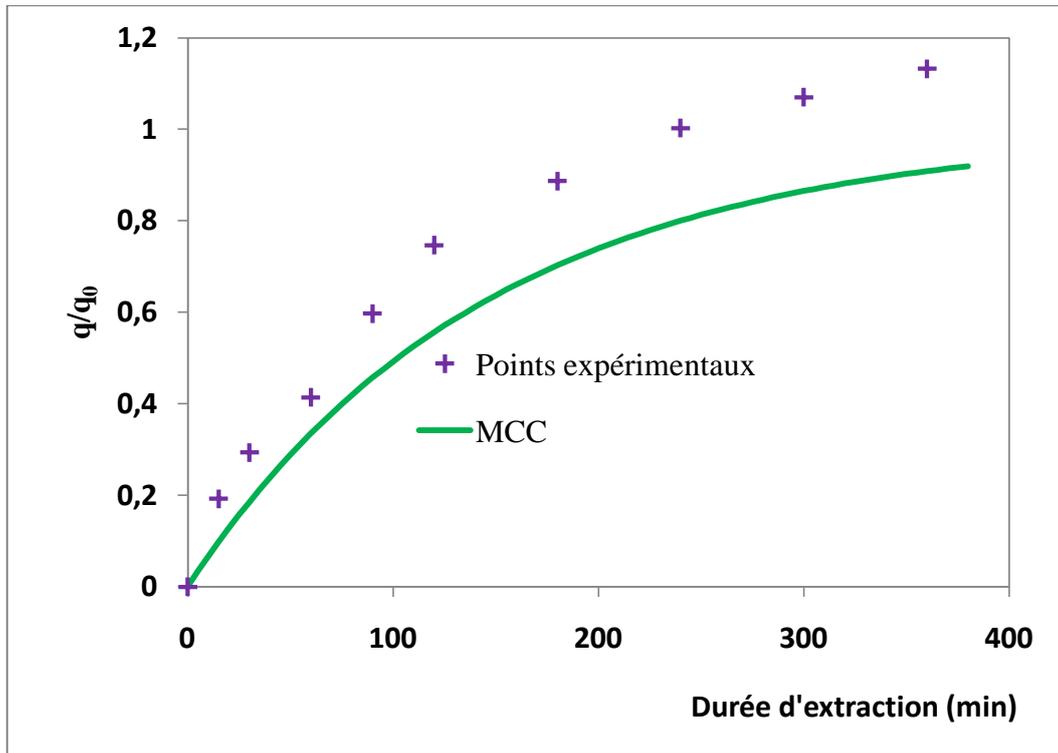


Figure IV.2. Simulation à l'aide du modèle de contribution des constituants de l'huile d'Anis.

Nous remarquons d'après la figure (IV.2), que l'écart entre les points expérimentaux et ceux simulés est assez important. Cet écart est dû à la simple raison de considérer quatre constituants uniquement, représentant environ 80% de la totalité de l'huile essentielle.

Nous avons remarqué que le modèle comporte autant de termes exponentiels que de constituants, ceci rejoint et pas pour les mêmes raisons les travaux de Benyoussef et al [12] et Sovova et al [9] qui font état à deux constantes de temps.

Le modèle de contribution des constituants ne peut être établi que si et seulement si l'ensemble des constituants de l'huile essentielle sont pris en compte, où les constituants non considérés se trouvent à l'état de trace et sont de l'ordre de l'erreur expérimentale.

IV.2. Modèle de contributions des constituants simplifié (MCCS):

D'autres modèles à plus d'un terme ont été rapportés dans la bibliographie évoquant d'autres raisons, présence de deux étapes, cinétique et diffusionnelle [12] ou présence de cellules cassées et intactes [9].

Pour comparer notre approche à celle des modèles à deux constantes de temps, nous avons veillé à répartir les constituants de chaque huile en deux familles différentes, soit qu'ils aient des cinétiques rapides ou lentes, ou qu'ils aient des proportions différentes (majoritaires, secondaires).

IV.2.1. Répartitions des constituants :

-Pour l'Eucalyptus :

L'évolution des rendements des différents constituants de l'huile d'Eucalyptus en fonction du temps a été reportée dans la figure suivante :

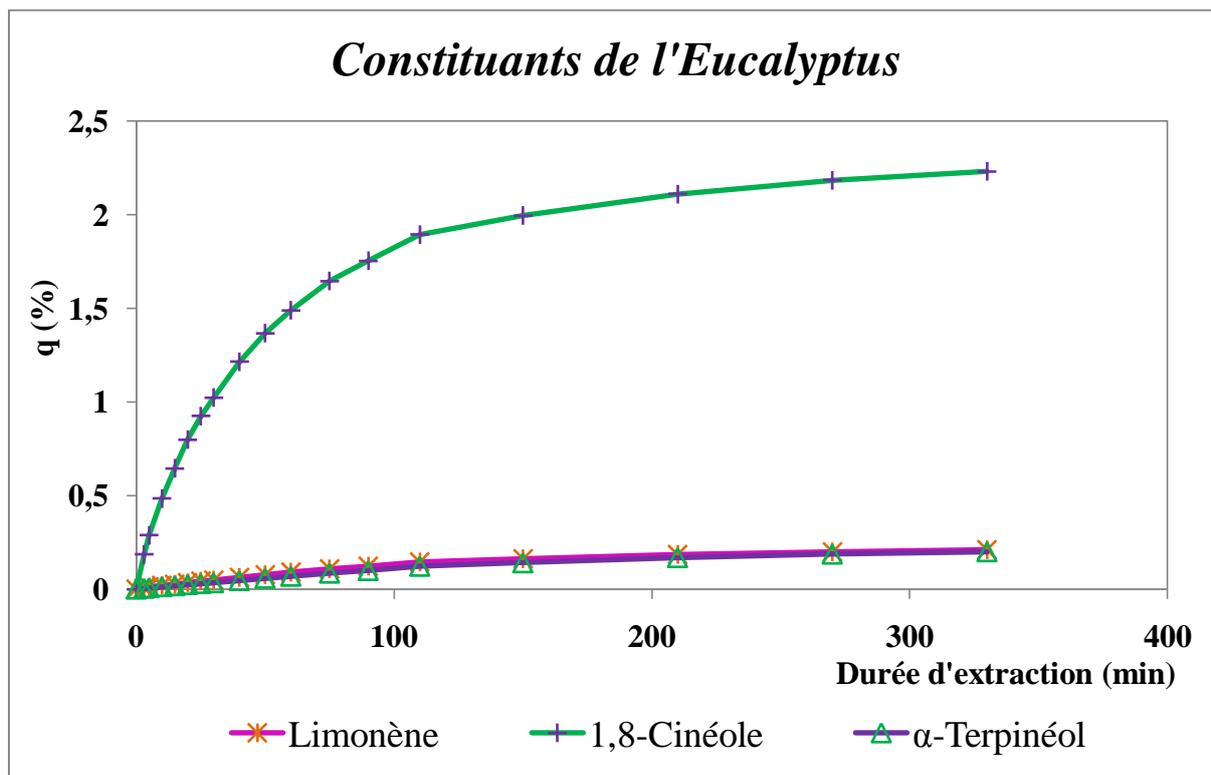


Figure IV.3. Evolution du rendement des constituants majeurs de l'huile d'Eucalyptus en fonction de la durée d'hydrodistillation.

Nous pouvons remarquer que l'allure des courbes représentant le Limonène et le α -Terpinéol est quasiment aplatie, ce qui nous permet d'opter pour la classification suivante :

famille1 : 1,8 Cinéole (composé majoritaire)

famille2 : Limonène + α -Terpinéol + le reste de l'huile (composés secondaires)

-Pour l'Anis :

L'évolution des rendements des différents constituants de l'huile d'Anis en fonction du temps a été reportée dans la figure suivante :

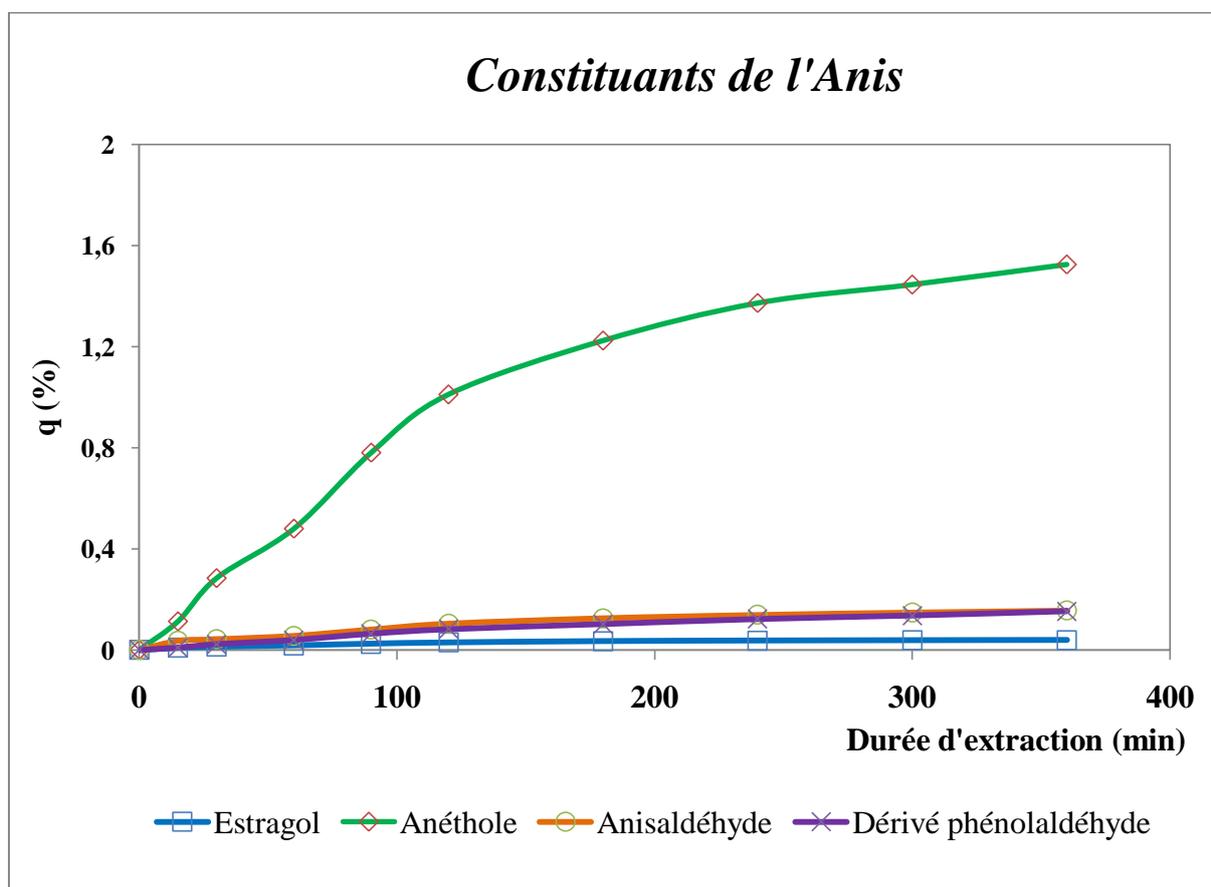


Figure IV.4. Evolution du rendement des constituants majeurs de l'huile d'Anis en fonction de la durée d'hydrodistillation.

Pour les mêmes raisons que celles citées pour le cas de l'Eucalyptus, nous avons réparti les constituants d'Anis comme suit :

famille1 : Anéthol (composé majoritaire)

famille2 : Estragol + Anisaldéhyde + Dérivé phénolaldéhyde + le reste de l'huile (courbes quasi-aplaties)

-Pour la Menthe :

Nous avons procédé à l'étude de la cinétique de 31 composés, afin de pouvoir les regrouper en deux familles distinctes. Les résultats de cette étude sont portés sur la figure ci-après :

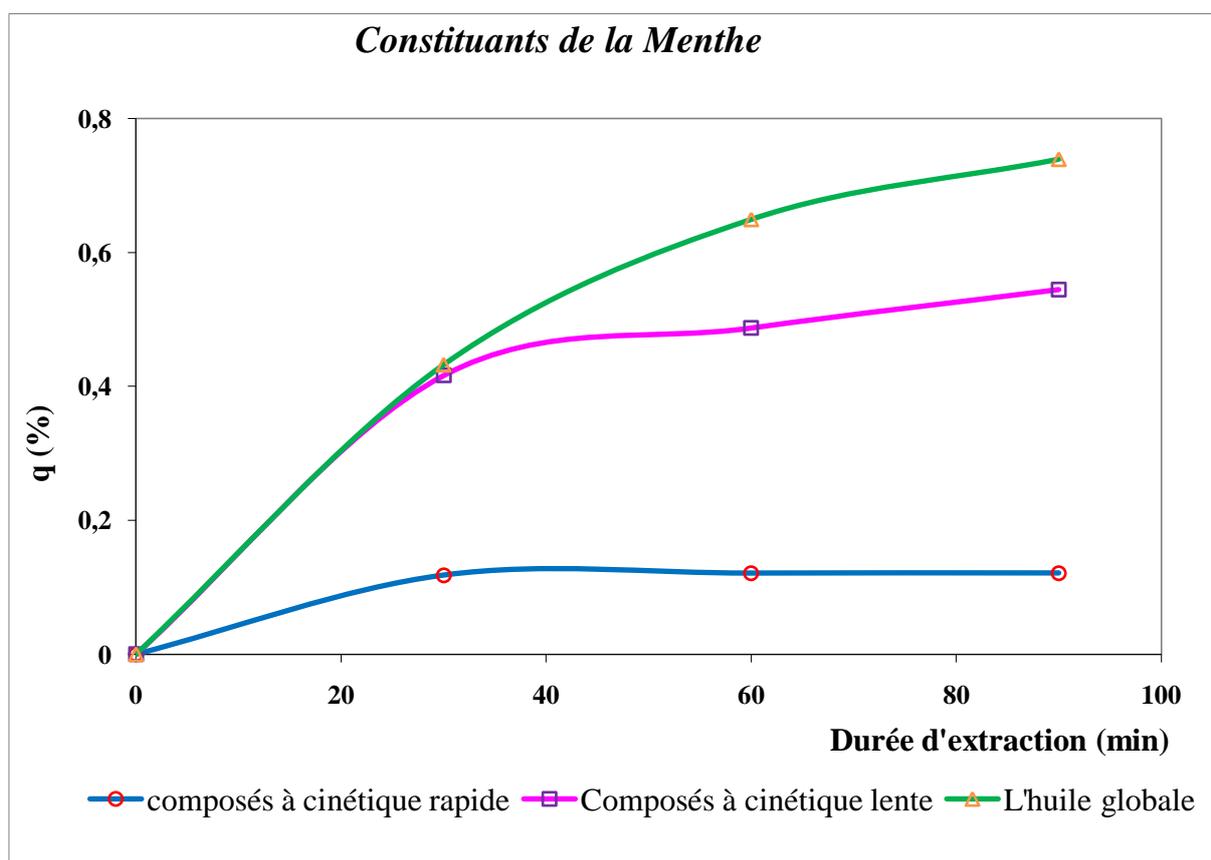


Figure IV.5. Evolution du rendement des différents constituants de l'huile de menthe en fonction de la durée d'hydrodistillation.

L'examen de ces courbes montre que nous avons affaire à deux types de composés, ceux qui distillent au cours de la première demi-heure de traitement et ceux qui continuent à distiller pour une durée plus longue.

Nous avons ainsi adopté la classification suivante :

famille1 : cinétique lente

famille2 : cinétique rapide

-Pour la Coriandre :

L'évolution du rendement du composé majoritaire de l'huile de coriandre et du rendement du reste des constituants secondaires en fonction de temps a été portée dans la figure suivante :

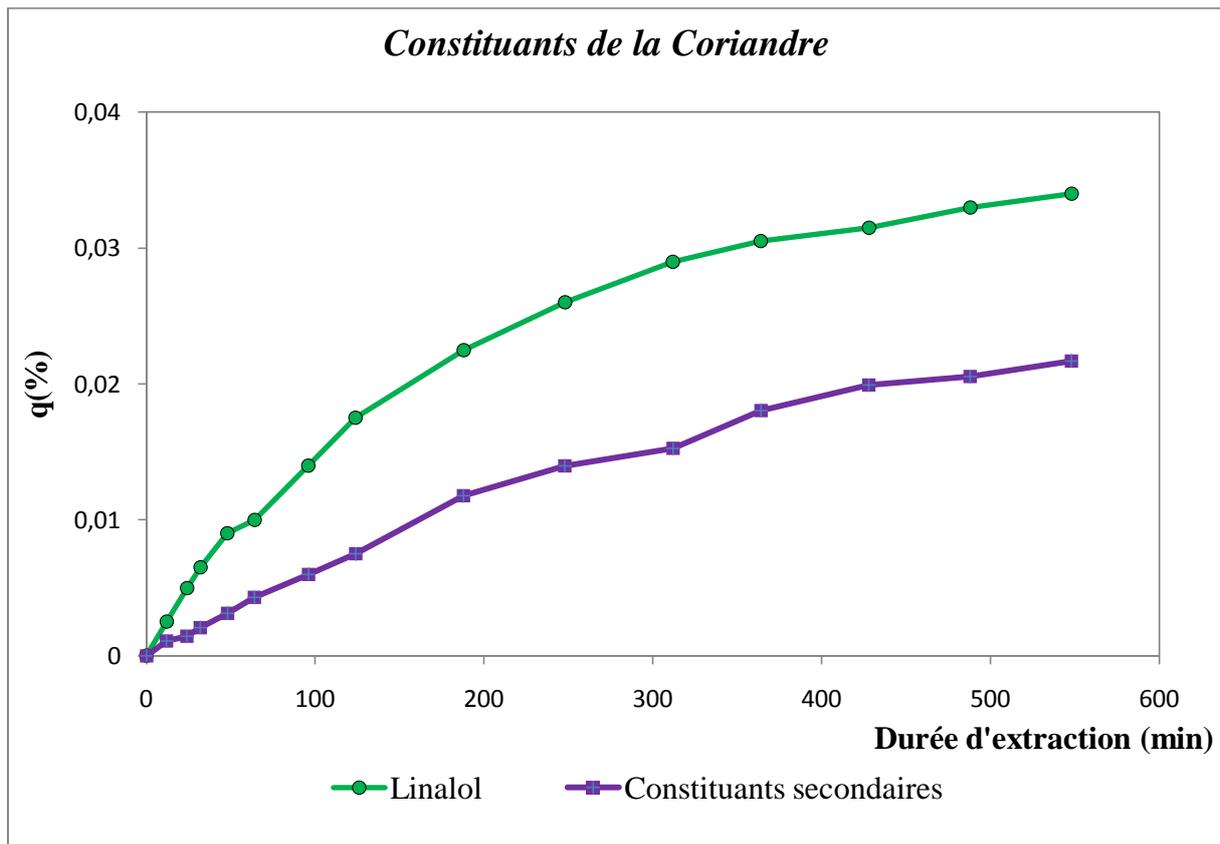


Figure IV.6. Evolution du rendement des différents constituants de l'huile de coriandre en fonction de la durée d'hydrodistillation.

Nous avons adopté la classification suivante pour l'huile de coriandre:

famille1 : Linalol (composé majoritaire)

famille2 : Reste de l'huile (constituants secondaires)

IV.2. 2. Application du modèle :

De ce fait, le modèle de contribution des constituants simplifié sera établi en simulant l'extraction de ces familles.

Pour cela, nous avons simulé l'extraction de chaque famille par le modèle de 1^{er} ordre, puis nous en avons fait la somme.

Parallèlement, nous nous sommes investis dans une étude comparative remettant en cause l'hypothèse de Sovova.

-Pour l'Eucalyptus :

Cette façon d'opérer nous a permis de décrire l'évolution du rendement en huile d'Eucalyptus en fonction du temps par les deux équations suivantes :

Pour le modèle de contribution des constituants simplifié :

$$\frac{q}{q_0} = 1 - 0.732299 e^{-0.01915t} - 0.231344 e^{-0.005487t} \quad (\text{IV.3})$$

Et la simulation de l'extraction de l'huile d'Eucalyptus par le modèle de Sovova a donné l'équation (IV.4) :

$$\frac{q}{q_0} = 1 - 0.6768 e^{-0.00994t} - 0.299 e^{-0.037523t} \quad (\text{IV.4})$$

Sur la figure (IV.6), nous avons représenté les courbes relatives aux équations (IV.3), (IV.4) et les points expérimentaux.

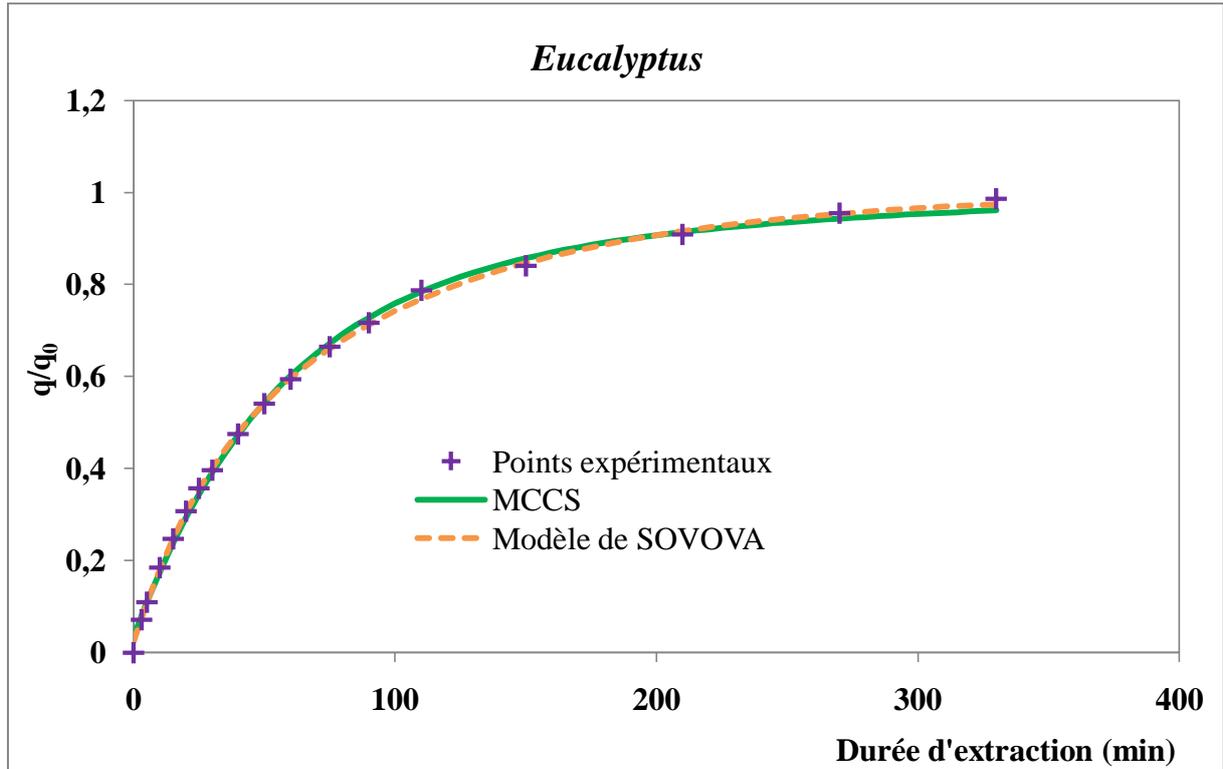


Figure IV.7. Simulation de l'hydrodistillation de l'huile essentielle d'Eucalyptus.

Nous pouvons remarquer sur la figure ci-dessous un léger écart entre les deux courbes simulées.

-Pour l'Anis :

Les deux modèles appliqués à l'huile d'Anis sont représentés par les équations suivantes :

Le modèle de contribution des constituants simplifié :

$$\frac{q}{q_0} = 1 - 0.149641 e^{-0.006339t} - 0.822986 e^{-0.007621t} \quad (IV.5)$$

Le modèle de Sovova :

$$\frac{q}{q_0} = 1 - 0.9152 e^{-0.0073099t} - 0.05802 e^{-0.009434t} \quad (IV.6)$$

Nous avons reproduit sur la figure (IV.7), les courbes correspondant aux équations (IV.5), (IV.6) et les points expérimentaux.

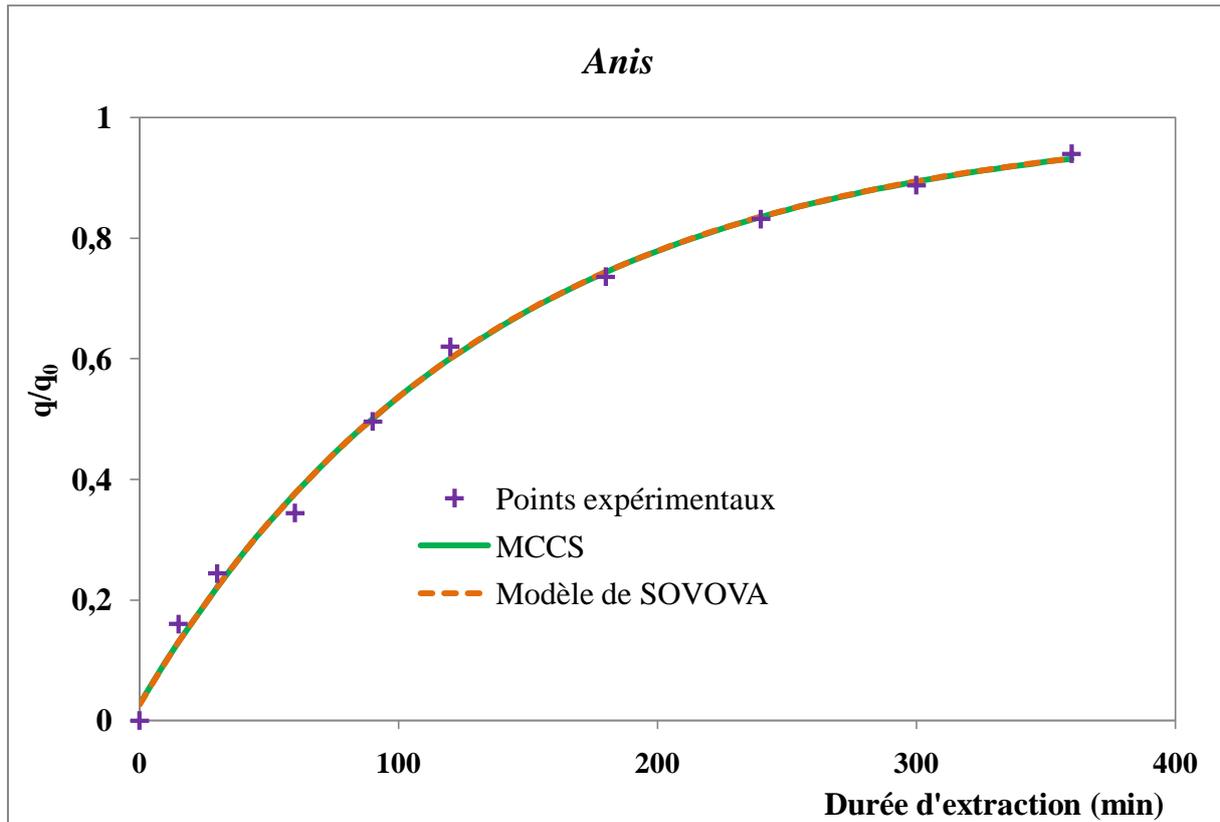


Figure IV.8. Simulation de l'hydrodistillation de l'huile essentielle d'Anis.

Nous constatons que les courbes se confondent et l'écart enregistré quant aux valeurs demeure nul et ce malgré la grande différence dans les paramètres.

-Pour la Coriandre :

Les deux modèles appliqués à l'huile de coriandre sont représentés par les équations suivantes :

Le modèle de contribution des constituants simplifié :

$$\frac{q}{q_0} = 1 - 0.539349117 e^{-0.005145t} - 0.449486465 e^{-0.002534t} \quad (\text{IV.7})$$

Le modèle de Sovova :

$$\frac{q}{q_0} = 1 - 0.8572 e^{-0.00439174t} - 0.1359 e^{-0.00124626t} \quad (\text{IV.8})$$

Les courbes relatives aux équations (IV.7) et (IV.8) et les points expérimentaux sont représentés dans la figure suivante :

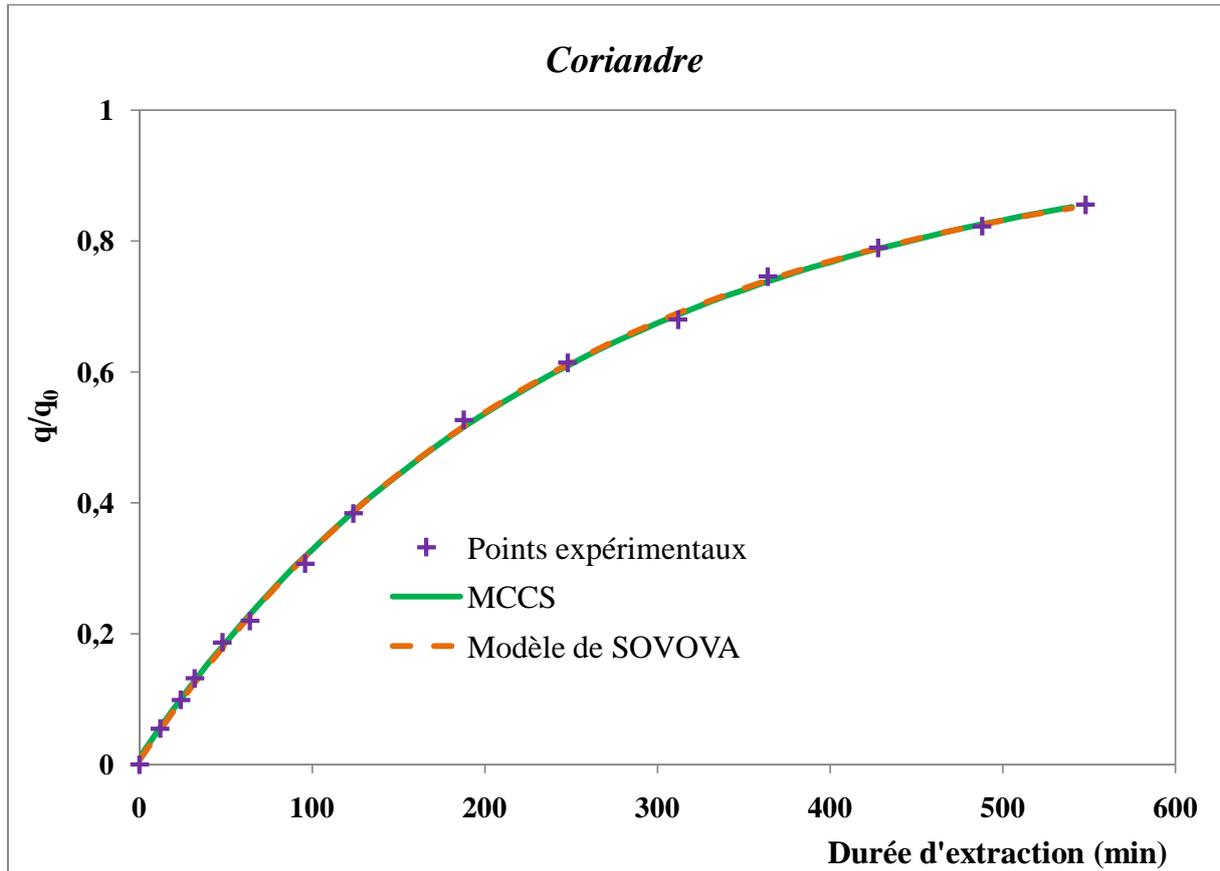


Figure IV.9. Simulation de l'hydrodistillation de l'huile essentielle de Coriandre.

D'après l'allure des courbes, Nous remarquons que les équations (IV.7) et (IV.8) représentent parfaitement les valeurs expérimentales.

Les deux courbes se confondent. Néanmoins, l'écart entre les paramètres des deux modèles reste relativement remarquable.

-Pour la Menthe :

Les deux modèles appliqués à l'huile de Menthe sont représentés par les équations suivantes :

Le modèle de contribution des constituants simplifié :

$$\frac{q}{q_0} = 1 - 0.126816 e^{-0.1216t} - 0.873006 e^{-0.02473t} \quad (IV.9)$$

Le modèle de Sovova :

$$\frac{q}{q_0} = 1 - 0.9259 e^{-0.031417t} - 0.07407 e^{-0.00618t} \quad (\text{IV.10})$$

Les courbes relatives aux équations (IV.9) et (IV.10) sont représentées dans la figure suivante :

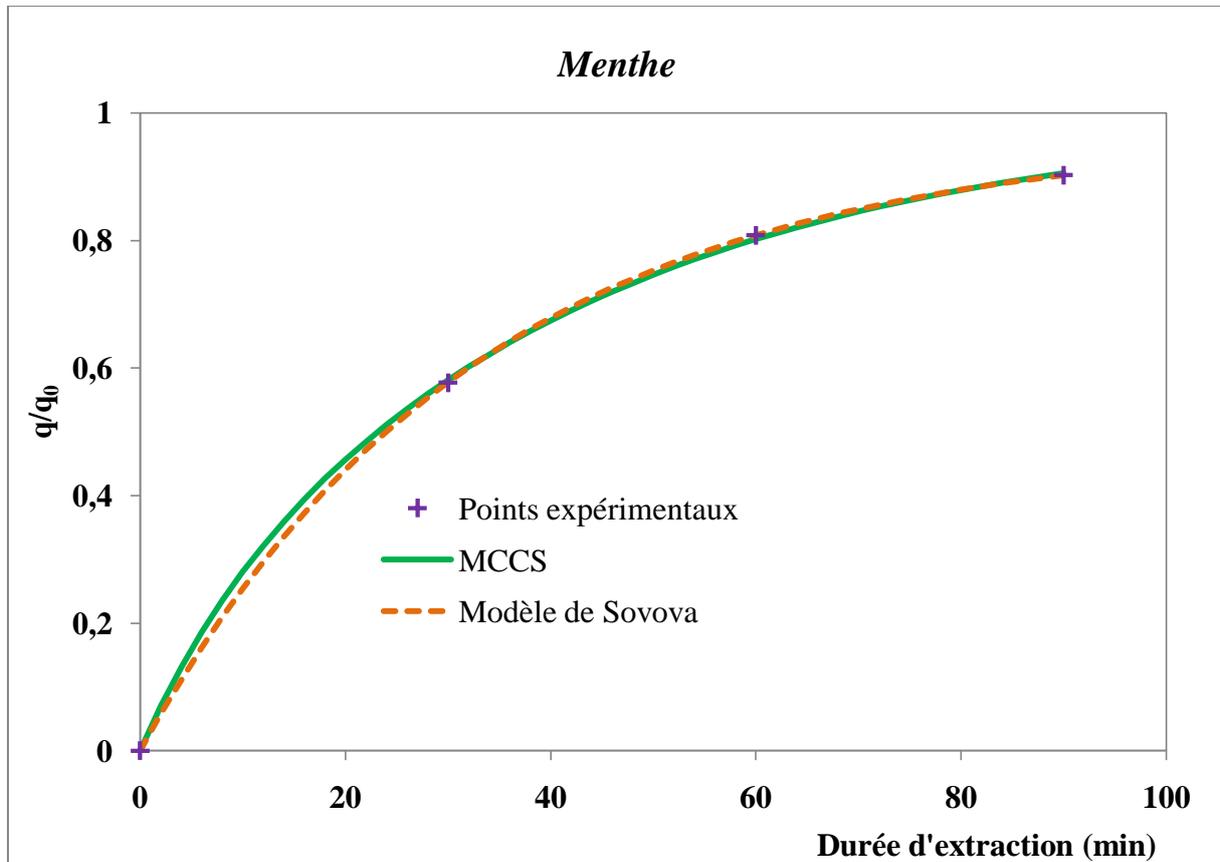


Figure IV.10. Simulation de l'hydrodistillation de l'huile essentielle de Menthe.

L'examen de ces courbes a révélé une légère différence entre les deux modèles, durant la première demi-heure de traitement. Au-delà les deux courbes se confondent.

Comme nous l'avons vu auparavant, les paramètres des deux modèles restent incomparables. Globalement, nous avons constaté en analysant soigneusement les courbes générées par les deux modèles, que celles-ci se confondent et adoptent bien l'ensemble des points expérimentaux.

Conclusion :

Ces constatations nous ont amené à synthétiser que la présence d'une double constante de temps n'est pas causée par l'existence de cellules cassées près de la surface où l'huile est facilement libérée, et des cellules intactes où l'huile est difficilement accessible, mais plutôt liée à la présence de plusieurs familles de produits différents contenues dans les particules solide.

Par ailleurs, cette étude a permis encore une fois de remettre en cause, l'hypothèse considérant l'extrait comme soluté unique avec des propriétés physiques moyennes.

Conclusion générale

Ce travail portant sur l'application des modèles rapportés dans la bibliographie aux huiles essentielles telles que la menthe, la coriandre, l'eucalyptus, la sauge, le romarin, l'anis et à leurs constituants dans certains cas, a permis de lever le voile sur certains aspects des approches de modélisation.

Dans un premier temps, l'application des modèles nous a permis de déduire que même si le modèle donne de bons résultats, la signification de ses paramètres n'est pas toujours vérifiée, comme c'est le cas pour le modèle de Milojević où la constante B reste non significative.

De plus, nous avons contribué à donner une dimension de modèle à la corrélation proposée par Kiran Babu en se basant sur les équilibres entre phases solide et fluide lors de l'extraction.

L'application de certains modèles aux constituants de l'huile essentielle a montré que les paramètres cinétiques des différents constituants sont loin d'être comparables et du fait, remettent en cause l'hypothèse admise par l'ensemble des auteurs considérant l'huile essentielle comme pseudo composé unique de propriétés physiques et diffusionnelles moyennes.

Nous avons tenté de proposer un modèle basé sur la contribution de chacun des constituants de l'huile essentielle dans la cinétique globale, mais son application est subordonnée à la connaissance complète de l'huile essentielle qui n'est pas toujours facile dans certains cas particuliers.

Nous avons ainsi proposé de subdiviser les huiles des divers plantes en deux familles, conduisant à des modèle à deux constantes de temps analogues à ceux rapportés dans la

bibliographie et évoquant des structures différentes au sein de la matrice végétale, [12] ou coexistence de deux cinétique d'extraction.[9].

Notre travail montre que la composition de l'huile essentielle et sa complexité influencent la forme de l'équation du modèle, nous avons prouvé que la validité du modèle à plus d'une constante de temps est due uniquement aux paramètres cinétiques différents des constituants même dans le cas d'une structure homogène et un processus contrôlé par une seule étape cinétique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. Bocchio, "Natural essentials oils", Parfums.Cosmét. Arômes, (1985) pp 63.
- [2] E-H. Benyoussef, F. Amrani, A. Basta « Potentiel d'intégration des énergies renouvelables dans une unité d'extraction d'huiles essentielles ». Projet de fin d'étude, Ecole Nationale Polytechnique, Alger 2008.
- [3] R. POIROT « Méthodologie pour le passage en continu d'extraction de soluté à partir de matière végétale ». Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [4] O-M. Angélides, « Rev des oléagineux ». 11 Nov 1968.
- [5] J. Lebras, P. Fremeaux, « Extraction solide-liquide - Aspects théoriques. Techniques de l'Ingénieur (traité Génie des procédés) », J 2780.
- [6] K. Mebrouk « Modélisation de transfert de matière lors de l'extraction solide liquide ». Thèse de Magister. Département du Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger 2009.
- [7] J. Crank, « The Mathematics of Diffusion ». 2nd Ed, Clarendon Press, Oxford, London (1975) pp 1-2.
- [8] J. Crank, « The Mathematics of Diffusion ». 2nd Ed, Clarendon Press, Oxford, London (1975) pp 44-96.
- [9] H. Sovova, A-S. Aleksovski, « Modèle mathématique pour l'hydrodistillation des huiles essentielles » Flavour.Frag.j. (21) (2006) 881-889.
- [10] M. Spiro, M. Kandiah, W. Price, Extraction of Ginger Rhizome : Kinetic Studies with dichloromethane, ethanol, 2-propanol and acetone- water mixture, International journal of food science and technology. (1990) 157-167.
- [11] P. Mafarat et E. Beliard, « Génie Industriel Alimentaire ». Tome I, Ed Tech et doc, Lavoisier, Paris, 1992.
- [12] E-H. Benyoussef, S. Hasni, R. Belabbes, J.M. Bessiere, Modélisation du transfert de matière lors de l'extraction de l'huile essentielle des fruits de coriandre, Chem. Eng. J. 85 (2002) 1-5.
- [13] D. Garikapati, K. Babu, B. Singh, Simulation de la distillation de l'huile d'*Eucalyptus cinerea* : une étude d'optimisation de la production de 1,8-cinéole, Chem. Eng. J. 44 (2009) 226-231.
- [14] Ž. Milojević Milojević, D. Tamara Stojanović, R. Palić, L. Miodrag Lazić, B. Vlada Veljković, Cinétiques de distillation de l'huile essentielle de baies mûres broyées de genévrier, Chem. Eng. J. 39 (2008) 547-553.
- [15] M. Romdhane, C. Tizaoui, La modélisation cinétique de l'unité de distillation à la vapeur pour l'extraction de l'huile essentielle de l'anis, Chem. Eng. J. 80 (2005) 759-766.

- [16] VK. Koul, BM. Gandotra, S. Koul, CL. Tikoo, AK. Gupta, Steam distillation of lemon grass Indian.Chem.Tech.J. (11) (2004) 135-139.
- [17] P. Trambouze, J. P. Wauquier, H. van Landeghem, Les réacteurs chimiques, conception, calcul, mise en oeuvre, Technip 1984, pp 458–459.
- [18] D. Defives, Efficacité des opérations de génie-chimique. Willey, New York, 1960.
- [19] A. Lalou, L. Rigal, C. Gourdon, G. Casamatta, Extraction d'hémicelluloses des coques de tournesol en colonne pulsée, mise au point et modélisation d'un procédé pour un matériau végétal complexe 1ère conférence maghrébine de génie des procédés, Marrakech Maroc (1994) 605–608.
- [20] E-H. Benyoussef, A. Nait Sidi Ahmed, L. Allouache, «Potentiel d'intégration des énergies renouvelables dans une unité d'extraction d'huile essentielle mobiles».Projet de fin d'étude, Ecole Nationale Polytechnique, Alger 2009.
- [21] S.Charchari, I.Chafaa, K.Kassoussi, M.M.Zekri, A.Benhalla and N.Boudina, Glandular Trichomes, Secretary Cavities and Essential oil of Sage (*Salvia officinalis* L.), Jeobp 13(3) 2010 pp 267-274.
- [22] C. Besombes, «Contribution à l'étude des phénomènes d'extraction hydro-thermo-mécanique d'herbes aromatiques. Applications généralisées». Thèse de Doctorat d'état, Université de la Rochelle, La Rochelle 2008.
- [23] E-H. Benyoussef, S. Charchari, N. Chibane, «Modelisation du transfert de matière lors de l'extraction des essences des graines de coriandre par l'éthanol». Projet de fin d'étude, Ecole Nationale Polytechnique, Alger 2005.
- [24] J. Scavroni, C.S. Fernandes Boaro, M. Ortiz Mayo Marques and L. CesarFerreira, Yield and composition of the essential oil of *Mentha piperita* L. grown with biosolid, Plant.Physiol.J.17(4) (2005) 345-352.
- [25] M. Ciftci , T. Güler, B. Dalkiliç and O. Nihat Ertas, The effect of anise oil (*Pimpinella anisum* L.) on broiler performance, Poultry Science.J.4 (11) (2005) 851-855.
- [26] M. Brahim, Extraction des huiles essentielles de *Salvia officinalis* L., de *Rosmarinus officinalis* L. et de *Coriandrum Sativum* L. par hydrodistillation en présence de tensioactifs. Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger 2010.
- [27] E-H. Benyoussef, N. Yahyaoui, F. Aid, A. Khalfaoui, «Water distillation Kinetic study of spearmint essential oil and of its compnents», Flavour.Fragr.j. (20) (2005) 30.33.
- [28] S.Saibi, Magister en biotechnologie, travaux en cours (sous la direction de Mr Benyoussef), Ecole Nationale Polytechnique.