

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Ecole Nationale Polytechnique



**LAVALEF**

Département de Génie Chimique  
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Master en Génie chimique

**Modélisation du transfert de matière lors de l'extraction  
de l'huile essentielle et des polyphénols du *Laurus Nobilis L.* par  
hydrodistillation**

Amira Radia ZERHOUNI

Sous la direction de : M. E.H BENYOUSSEF Professeur  
Mlle L. LOUCIF SEIAD Maitre de conférences B

Présenté et soutenu publiquement le (19/06/2017)

**Composition du Jury:**

Président	M. T. AHMED ZAID	Professeur	ENP
Examinatrice	Mme F. MOHELLEBI	Professeur	ENP
Examinatrice	Mlle F. KIES	Maitre de conférences A	ENP
Promoteur	M. E-H. BENYOUSSEF	Professeur	ENP
Promotrice	Mlle. L. LOUCIF SEIAD	Maitre de conférences B	UMBB

ENP 2017



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Ecole Nationale Polytechnique



**LAVALEF**

Département de Génie Chimique  
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Master en Génie chimique

**Modélisation du transfert de matière lors de l'extraction  
de l'huile essentielle et des polyphénols du *Laurus Nobilis L.* par  
hydrodistillation**

Amira Radia ZERHOUNI

Sous la direction de : M. E.H BENYOUSSEF Professeur  
Mlle L. LOUCIF SEIAD Maitre de conférences B

Présenté et soutenu publiquement le (19/06/2017)

**Composition du Jury:**

Président	M. T. AHMED ZAID	Professeur	ENP
Examinatrice	Mme F. MOHELLEBI	Professeur	ENP
Examinatrice	Mlle F. KIES	Maitre de conférences A	ENP
Promoteur	M. E-H. BENYOUSSEF	Professeur	ENP
Promotrice	Mlle. L. LOUCIF SEIAD	Maitre de conférences B	UMBB

ENP 2017

# *Dédicaces*

*A mes chers parents, qui se sont dévoués corps et âme pour moi en m'apportant sans cesse leur soutien et leurs encouragements. A eux qui m'ont donné leur amour et affection inconditionnelle dans les bons moments comme dans les mauvais. A eux, mes modèles, qui ont fait de moi celle que je suis, et à qui je dois tout.*

*A mon adorable frère Hichem, qui a toujours su me guider avec humour et sagesse en m'apportant ses précieux conseils, et qui a toujours veillé à mon bonheur et épanouissement.*

*A ma merveilleuse sœur Djazila, mon modèle de rigueur, de force et de combativité, qui a toujours veillé sur moi avec tendresse.*

*A mes camarades et amies Yasmine, Ghizlene, Fatima et Selma, qui m'ont apporté tant de petits moments de bonheur et de rires.*

*A mes meilleurs amis Mina, Mouni et Mehdi qui ont toujours été là pour moi durant toutes ces longues années.*

*A Nassim et Charaf, nos camarades de laboratoire qui nous ont soutenu tout au long de l'année.*

*A mes professeurs de l'Ecole Nationale Polytechnique, qui ont mis un point d'honneur à nous apporter la meilleure formation en Génie chimique et qui m'ont tant appris, je leur dois ma reconnaissance et mon profond respect.*

*A tous ceux qui me sont chers.*

*Je dédie ce modeste travail*

*Radia*

# *Remerciements*

En premier lieu, je remercie Dieu tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de réaliser ce travail.

Ce mémoire de Master a été réalisé au sein du département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique à Alger, sous la direction de monsieur E.H. Benyoussef, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique.

Mes plus vifs remerciements vont tout d'abord au Professeur E.H. Benyoussef pour son aide précieuse, ses encouragements et ses conseils tout au long de nos années au sein de l'école et sans lesquels ce travail n'aurait pu aboutir. Je le remercie également pour sa patience, son écoute et sa disponibilité. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie par ailleurs Mlle Loucif Seiad, Maitre de conférences à l'université de Boumerdes, pour le temps qu'elle m'a consacré.

Je tiens à remercier Mr T.Ahmed Zaid, Professeur à l'E.N.P, de m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence du jury. Je remercie également Mme Mohellebi et Mlle F.Kies de m'avoir fait l'honneur de juger mon travail.

Je remercie Mmes Radia Benghoulis et Sarah Djelloul, ainsi que l'ensemble du département du Génie Chimique.

Que tous les enseignants, trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance. Merci pour votre aide, vos précieux conseils, ainsi que votre disponibilité.

**ملخص : نمذجة نقل المادة خلال إستخراج الزيوت الأساسية و مركبات الفينول الموجودة في الرند عن طريق عملية التقطير ببخار الماء**

يركز هذا العمل على نمذجة نقل المادة خلال استخراج الزيوت الأساسية و مركبات الفينول الموجودة في الرند عن طريق عملية التقطير ببخار الماء. تم تطبيق ثلاثة نماذج التي سبق وضعها على حركية الاستخراج. الأول هو نموذج أول درجة. الثاني هو نموذج مع اثنين ثوابت زمنية. والأخير هو نموذج تجريبي. وبالتالي، تم اختبار صحة هذه النماذج وتحديد أيهم الأفضل لوصف ظاهرة الاستخلاص صلب-سائل خلال العملية التقليدية التي هي التقطير ببخار الماء.

**الكلمات الدالة :** النمذجة ، نقل المادة، مركبات الفينول، التقطير ببخار الماء ، الزيوت الأساسية ، الرند

### **Abstract : Mass transfer modeling during essential oils and phenolic compounds extraction from *Laurus Nobilis L.* by hydrodistillation**

This work deals with mass transfer modeling during hydrodistillation extraction of essential oils and phenolic compounds from *Laurus nobilis L.* Three pre-developed models have been applied to extraction kinetics. The first is a pseudo first order model. The second is a model with two time constants. The last is an empirical model. We verified the validity of these models and determined which is the best to describe the transfer phenomenon during the solid-liquid extraction by the traditional process that is the hydrodistillation.

**Key words:** Modeling, mass transfer, essential oil, phenolic compounds, *Laurus nobilis L.*, hydrodistillation

### **Résumé : Modélisation du transfert de matière lors de l'extraction de l'huile essentielle et des polyphénols du *Laurus Nobilis L.* par hydrodistillation**

Le présent travail s'intéresse à la modélisation du transfert de matière lors de l'extraction par hydrodistillation des huiles essentielles et des polyphénols du *Laurus nobilis L.* Trois modèles développés au préalable ont été appliqués aux cinétiques d'extraction. Le premier est un modèle de pseudo premier ordre. Le second est un modèle à deux constantes de temps. Le dernier est un modèle empirique. Ainsi, nous avons vérifié la validité de ces modèles et avons déterminé lequel décrit le mieux le phénomène de transfert lors de l'extraction solide-liquide par le procédé traditionnel qu'est l'hydrodistillation.

**Mots clés:** Modélisation, transfert de matière, huiles essentielles, Polyphénols, Hydrodistillation, *Laurus nobilis L.*

# *Table des matières*

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des sigles

**Introduction générale** ..... 11

**Chapitre 1 : Matière végétale**..... 13

1.1. *Laurus nobilis* L..... 14

1.1.1. Etymologie ..... 14

1.1.2. Historique ..... 14

1.1.3. Description botanique ..... 14

1.1.4. Repartition géographique ..... 15

1.1.5. Utilisation ..... 15

1.1.6. Composition chimique de l'huile essentielle du *Laurus nobilis* L. .... 16

1.1.7. Structure sécrétrice du *Laurus Nobilis* L. .... 17

1.2. Les huiles essentielles..... 18

1.2.1. Définition ..... 18

1.2.2. Composition chimique des huiles essentielles ..... 19

1.3. Les composés phénoliques ..... 20

1.3.1. Définition ..... 20

1.3.2. Classification ..... 20

**Chapitre 2 : Hydrodistillation** ..... 24

2.1. Principe ..... 25

2.2. Mécanisme ..... 25

2.3. Paramètres du procédé de l'hydrodistillation ..... 26

2.4. Cinétique de l'hydrodistillation ..... 26

2.5. Appareillage et protocole expérimental de l'hydrodistillation ..... 27

**Chapitre 3 : Transfert de matière**..... 29

3.1. Aspect théorique sur le transfert de matière ..... 30

3.2. Processus de transfert de matière ..... 31

3.3. Transfert de matière entre phases ..... 32

3.3.1. Modèle du double film ..... 32

3.3.2. Modèle de pénétration de Higbie ..... 33

3.3.3.	Modèle du renouvellement de l'interface (modèle de Danckwerts) .....	33
3.3.4.	Modèle de Toor et Marchello .....	34
3.4.	Loi de Fick.....	34
<b>Chapitre 4 : Modèles du transfert de matière .....</b>		<b>37</b>
4.1.	Solutions analytiques des équations de transfert (Modèle de Crank).....	38
4.2.	Modèle du pseudo premier ordre .....	39
4.3.	Modèle de Sovovà et Aleksovski .....	39
4.4.	Modèle de Benyoussef et al.....	41
4.5.	Modèle de Milojević et al.....	42
4.6.	Modèle empirique de Babu et Singh .....	43
<b>Chapitre 5 : Développement et application des modèles de transfert de matière .....</b>		<b>44</b>
5.1.	Application des modèles.....	45
5.1.1	Simulation de la cinétique d'extraction des huiles essentielles de <i>Laurus Nobilis</i> L. ..	45
5.1.2	Simulation de la cinétique d'extraction des polyphénols totaux dans les eaux de distillation de <i>Laurus Nobilis</i> L.....	47
<b>Conclusion.....</b>		<b>49</b>
<b>Bibliographie.....</b>		<b>52</b>
<b>Webographie.....</b>		<b>55</b>

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau 1.1</b> : Composition de l'huile essentielle de <i>Laurus nobilis</i> L. de différentes régions	17
<b>Tableau 1.2</b> : Classification des composés phénoliques .....	21
<b>Tableau 5.1</b> : Paramètres des modèles après simulation de la cinétique d'extraction par hydrodistillation des huiles essentielles de <i>Laurus Nobilis</i> L .....	46
<b>Tableau 5.2</b> : Paramètres des modèles après la simulation de la cinétique d'extraction par hydrodistillation des polyphénols totaux de <i>Laurus Nobilis</i> L. ....	47

## *Liste des figures*

<b>Figure 1.1</b> : Vue d'ensemble du <i>Laurus Nobilis</i> L. ....	15
<b>Figure 1.2</b> : Coupe transversale de la feuille de <i>L. nobilis</i> observée au microscope optique x 400 montrant des canaux sécréteurs.....	18
<b>Figure 1.3</b> : Micrographie de la feuille de <i>L. nobilis</i> montrant des canaux sécréteurs au MEB x 500.....	18
<b>Figure 2.1</b> : Schéma de l'installation d'hydrodistillation .....	28
<b>Figure 5.1</b> : Simulation de la cinétique d'extraction par hydrodistillation des huiles essentielles de <i>Laurus Nobilis</i> L.....	45
<b>Figure 5.2</b> : Simulation de la cinétique d'extraction par hydrodistillation des polyphénols totaux dans les eaux de distillation de <i>Laurus Nobilis</i> L.....	47

## Liste des sigles

$b$	Paramètre du modèle de Milojević & al. (2008)
$B_1$	Paramètre du modèle de Sovovà & al. (2006)
$B_2$	Paramètre du modèle de Sovovà & al. (2006)
$c$	Paramètre du modèle empirique de Babu & al. (2009)
$D_{eff}$	Coefficient de diffusivité [ $m^2/s$ ], Modèle de Milojević et al. (2008)
EAG	Equivalent Acide Gallique
$f$	Paramètre du modèle de Sovovà & al. (2006)
$h$	Paramètre du modèle de Sovovà & al. (2006)
$k_c$	Pseudo constante de réaction ( $s^{-1}$ ), modèle de Benyoussef & al. (2002)
$k_{eq}$	Coefficient d'équilibre liquide – vapeur, modèle de Benyoussef & al. (2002)
$k_s$	Paramètre du modèle de Sovovà & al. (2006)
$k_v$	Coefficient de partage liquide-vapeur, Modèle de Sovovà & al. (2006)
$k_w$	Coefficient de partage entre les cellules cassées et le liquide, Modèle de Sovovà & al. (2006)
Ms	Matière sèche
$N$	Masse de la matière végétale, Modèle de Sovovà & al. (2006)
$p_1$	Paramètre du modèle de Sovovà & al. (2006)
$p_2$	Paramètre du modèle de Sovovà & al. (2006)
$Q$	Débit de vapeur ( $Kg/m^2$ ), Modèle de Sovovà & al. (2006)
$q$	Masse de l'huile extraite à l'instant $t$ [g], Modèle de Milojević et al. (2008)
$q_0$	Masse initiale de l'huile essentielle dans le solide [g], Modèle de Milojević et al. (2008)
$q_w$	Masse de l'huile libérée instantanément après lavage, Modèle de Milojević et al. (2008)
$t$	Temps d'extraction
$t_0$	Temps correspondant pour la moitié du rendement, Modèle de Milojević et al. (2013)
$T_1$	Paramètre du modèle de Sovovà & al. (2006)
$T_2$	Paramètre du modèle de Sovovà & al. (2006)
$V_c$	Vitesse de réaction de libération du soluté, modèle de Benyoussef & al. (2002)
$x_b$	Concentration massique d'huile dans les cellules cassées en ( $g.kg^{-1}$ ), Modèle de Sovovà & al. (2006)
$x_f$	Concentration du soluté lié (% de matière végétale sèche), modèle de Benyoussef & al. (2002)
$x_i$	Concentration massique d'huile dans les cellules intactes en ( $g.kg^{-1}$ ), Modèle de Sovovà & al. (2006)
$x_L$	Concentration du soluté libre (% de matière végétale sèche), modèle de Benyoussef & al. (2002)
$x_s$	Concentration de l'huile essentielle dans le courant liquide sortant du décanteur et allant vers l'extracteur ( $g.kg^{-1}$ ), Modèle de Sovovà & al. (2006)
$x_u$	Concentration moyenne d'huile dans les cellules non traitées ( $g.kg^{-1}$ ), Modèle de Sovovà & al. (2006)
$x_v$	Concentration massique d'huile dans la phase vapeur en ( $g.kg^{-1}$ ), Modèle de Sovovà & al. (2006)
$x_w$	Concentration massique d'huile dans l'eau bouillante en ( $g.kg^{-1}$ ), Modèle de

	Sovovà & al. (2006)
Z	Paramètre du modèle de Sovovà & al. (2006)
$\alpha$	Paramètre du modèle de Sovovà & al. (2006)
$\beta$	Paramètre du modèle de Sovovà & al. (2006)
$\gamma$	Paramètre du modèle de Sovovà & al. (2006)
$\delta$	Paramètre du modèle de Sovovà & al. (2006)

# **Introduction générale**

Les plantes ont toujours fait partie de la vie quotidienne de l'homme, puisqu'il s'en sert pour se nourrir et pour se soigner. Les plantes, véritables trésors, ne cessent de nous épater par la richesse des constituants qu'elles synthétisent, parmi lesquels les huiles essentielles.

L'utilisation des huiles essentielles est en plein essor et présente un intérêt croissant pour les industries et la recherche scientifique étant donné leurs nombreux bienfaits.

Les plantes produisent aussi une grande variété de métabolites secondaires, dont les polyphénols. Ces substances, dont les propriétés antioxydantes sont très importantes, permettent de lutter contre la formation de radicaux libres en excès dans l'organisme. Par ce mécanisme, et par d'autres voies non encore élucidées, les polyphénols protègeraient contre de nombreuses maladies, d'où l'intérêt croissant qu'ils suscitent tant leurs bienfaits sont nombreux.

L'extraction des huiles essentielles est gouvernée par des phénomènes de diffusion et de transfert de matière qui sont régis par des équations complexes. Afin d'améliorer et d'optimiser les procédés d'extraction des huiles essentielles, de nombreux chercheurs se sont intéressés à l'étude des phénomènes régissant le transfert de matière lors de l'extraction solide-liquide. Partant de plusieurs théories susceptibles de décrire le mécanisme de transfert de matière et d'hypothèses simplificatrices du problème, plusieurs modèles ont été proposés et rapportés dans la littérature.

L'extraction des polyphénols quant à elle a très peu été étudiée, les modèles traduisant les phénomènes de transfert lors de l'extraction des composés phénoliques spécifiquement sont rares.

L'objectif de ce travail est de modéliser la cinétique d'extraction par hydrodistillation des huiles essentielles de *Laurus nobilis* L. ou Laurier, et ce par des modèles existant dans la littérature d'une part, mais aussi de modéliser la cinétique d'extraction des composés phénoliques présents dans les eaux de distillations, issues de l'hydrodistillation du Laurier, et de vérifier la validité de ces modèles d'autre part.

# **Chapitre 1 :**

## **Matière végétale**

Le laurier est une plante connue pour les nombreux bienfaits thérapeutiques que lui a attribués la médecine traditionnelle grâce à ses diverses propriétés antimicrobiennes et antioxydantes. Ce chapitre propose une synthèse bibliographique sur cette matière végétale, ainsi que sur les polyphénols et les huiles essentielles, composés dont la cinétique d'extraction a été étudiée lors de cette étude.

## 1.1. *Laurus nobilis* L.

### 1.1.1. Etymologie

Le mot laurier est une rectification de lorier. Quant à laurus, il est issu du latin lauda, ce qui signifie louanges. Il était expressément réservé à la confection de couronnes que l'on plaçait sur la tête de ceux qui méritaient louanges. (Site Web 1)

Laurus Nobilis, de son nom arabe: rand ou warkat moussa est parfois appelé Laurier d'Apollon, Laurier noble ou Laurier sauce.

### 1.1.2. Historique

Le laurier est originaire d'Asie, et amené en région méditerranéenne par les Romains de l'ère chrétienne.

Le laurier est le symbole d'Apollon. Selon Ovide, Daphné nymphe de la mythologie grecque, qui fut le premier amour d'Apollon, le fuyait et allait être rattrapée après une longue poursuite par ce dernier, quand, au dernier moment, son père, le dieu fleuve Pénée, la métamorphosa en laurier. Dès lors, Apollon en fit son arbre et le consacra aux triomphes, aux chants et aux poèmes. Chez les Grecs et les Romains anciens, l'usage s'était établi de couronner de laurier les poètes et les vainqueurs.

Au Moyen Âge aussi, on couronnait de laurier les savants distingués dans les universités. Dans les écoles de médecine, la couronne dont on entourait la tête des jeunes docteurs était faite de rameaux feuillés de laurier avec des baies, d'où le nom « baccalauréat » (baccalaura : baie de laurier) donné encore de nos jours en France au diplôme qui sanctionne la fin des études secondaires. (Site Web 2)

### 1.1.3. Description botanique

Le laurier appartient à la famille des Lauracées. Il se présente sous forme d'arbre de 2 à 10 m, aromatique glabre, très rameux à rameaux dressés.

Ses feuilles sont alternes, coriaces persistantes, elliptiques, lancéolées, longues de 16 cm sur 8 cm de large, atténuées en court pétiole, entières, ondulées aux bords comportant quelques minuscules dents, vert foncé luisant dessus et vert pâle mat dessous, aromatiques

et pourvues de glandes à huile.

Ses fleurs sont dioïques blanchâtres, odorantes, disposées en petites ombelles axillaires pédonculées et involuquées. La floraison a lieu en Mars-Avril ou Mai. (Beloued, 2001).

Le fruit est une petite baie ovoïde de 2 cm de longueur sur 1cm de largeur, verte puis noir vernissé à maturité (Beloued, 2001)



**Figure 1.1 : Vue d'ensemble du Laurus Nobilis L.**

#### 1.1.4. Répartition géographique

Le laurier pousse sur les terrains rocaillieux, ravins, vallées humides, ripisylves (forêts des bords de rivières). Sa culture demande un sol fertile, relativement humide, mais bien drainé, et un emplacement ensoleillé. Il est d'ailleurs planté en sujet isolé ou en haie partout où le climat est assez doux.

Originnaire d'Asie Mineure, le laurier pousse spontanément dans le bassin méditerranéen, sur des hauteurs culminant à 1200 m d'altitude; cependant il est également cultivé, et ce pour son feuillage extrêmement aromatique. En Algérie nous le retrouvons dans les forêts et ravins humides, commun dans le tell algérois et constantinois. (Beloued, 2001)

#### 1.1.5. Utilisation

- **Alimentation**

Les feuilles de laurier sont coriaces et fortement aromatiques. Elles constituent la base du fameux « bouquet garni » de la cuisine française. Le laurier-sauce réveille l'appétit et redonne du tonus aux organismes affaiblis. (Site Web 3)

- **Médecine**

En infusion, le laurier est indiqué pour soulager les flatulences et stimuler les estomacs paresseux. Certains phytothérapeutes le conseillent comme remède contre l'arthrite.

Antiseptique, il désinfecte par fumigation les voies respiratoires et soulage, en infusion, les maux de dents. Il est recommandé en essence contre les entorses et les meurtrissures et ce grâce à ses propriétés antifongique, antibactérienne, antivirale et anti-hématome. (Site Web 3)

- **Cosmétique**

L'huile essentielle de Laurier est utilisée en cosmétique pour la peau grasse, l'acné, les rides et ridules et ce grâce à ses propriétés antioxydante, purifiante et tonifiante.

L'huile de laurier est l'ingrédient essentiel du premier savon dur. Le savon d'Alep, dont la fabrication remonte à plus de 1 000 ans, est à l'origine de tous les savons durs. La qualité du savon est déterminée par sa teneur en huile de laurier. (Site Web 4)

- **Ornemental**

Cet arbuste est aussi très cultivé pour l'ornementation, notamment pour l'art topiaire (La Belgique est connue pour ses pépinières spécialisées dans la culture de laurier noble). Hors des régions de climat méditerranéen, il peut être sensible au gel et souvent cultivé en bacs. La branche de Laurier-sauce s'utilisait aussi comme ornement par les Romains. (Site Web 2)

### 1.1.6. Composition chimique de l'huile essentielle du *Laurus nobilis* L.

Les feuilles du Laurier sauce contiennent une huile essentielle représentant 1 à 3% du poids sec.

La composition de l'huile essentielle de laurier est exprimée en pourcentage de divers composés des familles des oxydes terpéniques, des monoterpénols, des phénols des monoterpènes, des sesquiterpènes et des esters terpéniques (Flamini et al., 2007).

- Oxydes terpéniques: 1,8-cinéole (calébtol) (48.38%).
- Monoterpénols: linalol (3.50%), terpinén-4-ol (2.84%), alpha-terpinéol (2.46%)
- Phénols: méthyl-eugénol (2.22%), eugénol (0.08%).
- Monoterpènes: sabinène (9.46%), bêta-pinène (4.99%), alpha-pinène (5.77%), limonène (4.10%), para-cymène (2.38%), gamma-terpinène (2.12%), myrcène (0.64%), camphène (0.32%), alpha-phellandrène (0.24%), alpha-terpinène (0.28%).
- Esters terpéniques : acétate d'alpha-terpényle (8.52%), acétate de bornyle (0.16%).

La composition chimique de l'huile essentielle de feuilles, obtenue à partir de différentes méthodes d'isolement, ont été largement étudiés par de nombreux chercheurs. En règle générale, le rendement et la composition de l'huile varie en fonction de l'origine, la période de collecte, et le stade de croissance de la plante. (Marzouki & al, 2009, Anton R, Lobstein A 2005, Isbilir & al, 2008)

**Tableau 1.1 : Composition de l'huile essentielle de *Laurus nobilis* L. de différentes régions**

Origine géographique	Constituants chimiques identifiés
Jordanie	$\alpha$ -pinène (5,82%), sabinène (6,92%), $\beta$ -pinène (4,55%), 1,8-cinéol (40,91%), $\alpha$ -terpinenyl acetate (5,86%), humulene epoxide II (5,85%)
Italie	$\alpha$ -pinène (3,1%), sabinène (8,2%), $\beta$ -pinène (3%), 1,8-cinéol (52,6%), linalol (7,2%), $\alpha$ -terpineol (3,1%), $\alpha$ -terpenylacetate (8%), methyl eugenol (3,2%)
Turquie	$\alpha$ -pinène (4,9%), sabinène (6,8%), $\beta$ -pinène (3,6%), 1,8-cineol (56,7%), $\alpha$ -terpineol (7%), $\alpha$ -terpinen-4-ol (2,5%)
Italie	Eudesmol (3,9%), costunolide (2,34%), ermanthin (5,19%), vitamine E (9,03%), $\alpha$ -terpinyl acetate (7,14%), methyl eugenol (2,91%)
Maroc	$\alpha$ -pinene (3,71%), sabinène (6,13%), $\beta$ -pinène (3,14%), 1,8-cinéol (52,43%), $\alpha$ -terpinyl acetate (8,96%), limonene (5,25%)
Croatie	$\alpha$ -pinene (2,1%), sabinène (5,7%), 1,8-cinéol (45,5%), linalol (8,5%), camphor (2,1%), terpinen-4-ol (2,1%), $\alpha$ -terpinyl acetate (9,1%), eugenol (2,5%), methyl eugenol (10%), trans-caryophyllene (2,1%)
Algérie	$\alpha$ -pinene (2,7%), sabinène (4,6%), $\beta$ -pinène (2,1%), 1,8-cineol (16,3%), linalol (10,9%), $\alpha$ -cadinol (1,2%), $\alpha$ -terpineol (2,6%), $\alpha$ -terpinyl acetate (16,6%), eugenol (2,5%), methyl eugenol (11%), E-caryophyllene (6,4%), elemicin (2%), caryophyllene oxide (4,4%), $\gamma$ -cadinene (1,4%)

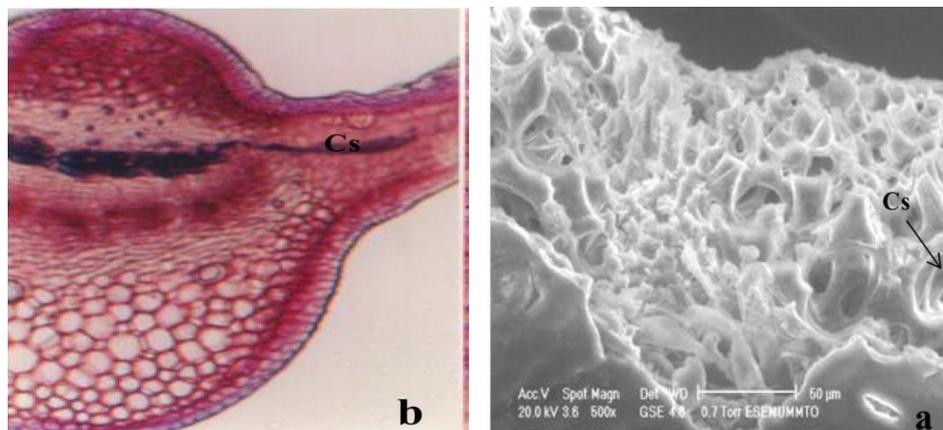
### 1.1.7. Structure sécrétrice du *Laurus Nobilis* L.

Chez *Laurus nobilis*, des canaux sécréteurs sont visualisés sous le parenchyme palissadique de la feuille. Ils se présentent sous forme de cellules isolées comme dans le cas de toutes les Lauraceae. Ils sont très nombreux, de forme arrondie et entourés par une assise de cellules sécrétrices. Les stomates ne sont présents que sur la face abaxiale des feuilles. Elles sont donc hypostomatiques. L'épiderme supérieur est formé de grosses cellules recouvertes d'une cuticule épaisse, caractérisé par une absence complète de poils.

Le parenchyme qui fait suite est formé de cellules ovalaires, allongées se retrouvant même jusque dans le parenchyme lacuneux ; ces cellules ont comme caractère particulier la

présence de glandes unicellulaires, volumineuses, remplies d'huile essentielle. (Figures I.5 et I.6)

L'épiderme inférieur n'a rien de particulier, il est comme le précédent, dépourvu de poils et entouré d'une cuticule épaisse et assez résistante. (Taleb-Toudert, 2015)



**Figure 1.2 :** Coupe transversale de la feuille de *L. nobilis* observée au microscope optique x 400 montrant des canaux sécréteurs (Taleb-Toudert, 2015)

**Figure 1.3 :** Micrographie de la feuille de *L. nobilis* montrant des canaux sécréteurs au MEB x 500. (Taleb-Toudert, 2015)

## 1.2. Les huiles essentielles

### 1.2.1. Définition

L'association française de normalisation AFNOR définit l'huile essentielle comme étant des «produits obtenus, soit à partir de matières premières naturelles par distillation à l'eau ou à la vapeur d'eau, soit à partir des fruits de citrus par des procédés mécaniques et qui sont séparés de la phase aqueuse par des procédés physiques» (AFNOR, 1996).

Selon Telphon, l'huile essentielle est un produit volatil, liquide ou semi-liquide, composé de molécules aromatiques sécrétées par certaines plantes ou certains arbres. Comme n'importe quelle huile, elle n'est pas soluble dans l'eau, cependant elle n'est pas un produit gras à proprement parler. Le caractère volatil de l'huile essentielle lui confère un parfum souvent très odorant. Il est dit que plus l'huile est volatile, plus son parfum est fort. (Telphon, 2005)

La Pharmacopée Française quant à elle définit les huiles essentielles comme étant "des produits de composition généralement assez complexe renfermant les principes volatils contenus dans les végétaux et plus ou moins modifiés au cours de la préparation". (1965)

### 1.2.2. Composition chimique des huiles essentielles

Les huiles essentielles sont des mélanges complexes et éminemment variables de constituants qui appartiennent, de manière quasi exclusive, à deux groupes caractérisés par des origines biogénétiques distinctes : le groupe des terpénoïdes d'une part et celui des composés aromatiques, d'autre part. Elles peuvent également renfermer divers produits issus de processus dégradatifs mettant en jeu des constituants non volatiles. (Bruneton, 2009).

#### a) Les composés terpéniques

Les composés terpéniques sont issus d'une voie métabolique secondaire de l'acide mévalonique. Suivant le nombre  $n$  entier d'unités pentacarbonés ( $C_5$ ) ramifiées, dérivées du 2-méthyl-1,3-butadiène (isoprène), la classification suivante a été réalisée :

- Pour  $n = 2$ : les monoterpènes. Ces terpènes proprement dits sont des hydrocarbures en  $C_{10}$ . Ils peuvent être acycliques, monocycliques ou bicycliques. A ces terpènes se rattachent un certain nombre de produits naturels à fonctions chimiques spéciales, surtout alcool et aldéhyde.
- Pour  $n = 3$ : les sesquiterpènes. Ce sont des hydrocarbures de formule  $C_{15}$ , soit une fois et demie (sesqui-) la molécule des terpènes (en  $C_{10}H_{16}$ ). Un groupe particulier de sesquiterpènes est représenté par les azulènes, composés instables dont le nom vient de leur coloration bleue et qui sont importants en pharmacognosie en raison de leurs propriétés anti-inflammatoires. Ces composés, non saturés, sont constitués par deux cycles penta et hepta carbonés.
- Pour  $n = 4$ : les diterpènes qui sont des dérivés d'hydrocarbures en  $C_{20}$ . Ces composés, à point d'ébullition élevé, se rencontrent surtout dans les résines.
- Pour  $n = 5$ : les sesterpènes. Ce sont des dérivés d'hydrocarbures en  $C_{25}$ .
- Pour  $n = 6$ : les triterpènes. Ces composés en  $C_{30}$  sont très répandus, notamment dans les résines, à l'état libre, estérifiés, ou sous forme hétérosidique.

#### b) Les composés aromatiques

Parmi les divers composés aromatiques nous pouvons citer :

- Les aldéhydes (anisiques, cuminiques, cinnamiques).
- Les phénols et éthers (thymol, eugénol, anéthol).
- Les coumarines (bergapteine, ombellifèrone).

Des composés acycliques tels que les acides organiques à faible poids moléculaire (acétique, formique, valérique) peuvent être également rencontrés. (Alloun, 2013)

### c) Composés d'origines diverses

Il s'agit là des produits résultant de la transformation des molécules non volatiles:

- Composés issus de la dégradation d'acides gras.
- Composés issus de la dégradation des terpènes. (Bruneton, 2009)

## 1.3. Les composés phénoliques

### 1.3.1. Définition

Les polyphénols constituent une famille de molécules organiques largement présente dans le règne végétal. Ils sont caractérisés, comme l'indique le nom, par la présence d'au moins deux groupes phénoliques associés en structures plus ou moins complexes, généralement de haut poids moléculaire. Ces composés sont les produits du métabolisme secondaire des plantes.

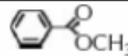
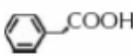
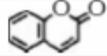
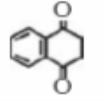
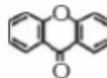
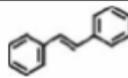
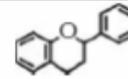
Les polyphénols sont présents partout dans les racines, les tiges, les fleurs, les feuilles de tous les végétaux. Les principales sources alimentaires sont les fruits et légumes, les boissons (vin rouge, thé, café, jus de fruits), les céréales, les graines oléagineuses et les légumes secs. Les fruits et légumes contribuent environ pour moitié à notre apport en polyphénols, les boissons telles que jus de fruits et surtout café, thé ou vin apportant le reste (Middleton et al., 2000).

Les polyphénols prennent une importance croissante, notamment à cause de leurs effets bénéfiques sur la santé. En effet, leur rôle d'antioxydants naturels suscite de plus en plus d'intérêt pour la prévention et le traitement du cancer, des maladies inflammatoires, cardiovasculaires et neurodégénératives. Ils sont également utilisés comme additifs pour l'industrie agroalimentaire, pharmaceutique et cosmétique.

### 1.3.2. Classification

Les polyphénols sont communément subdivisés en phénols simples, acides-phénols (dérivés de l'acide benzoïque ou cinnamique) et coumarines, en naphthoquinones, en stilbénoides (deux cycles en  $C_6$  liés par deux atomes de carbone), en flavonoïdes, isoflavonoïdes et anthocyanes, et en formes polymérisées : lignanes, lignines, tanins condensés. Ces squelettes carbonés de base sont issus du métabolisme secondaire des plantes.

Tableau 1.2 : Classification des composés phénoliques

Nombre de carbones	Squelette	Classification	Exemple	Structure de base
7	C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	Acides phénols	Acide gallique	
8	C <sub>6</sub> -C <sub>2</sub>	acétophénones	Gallacetophénone	
8	C <sub>6</sub> -C <sub>2</sub>	Acide phénylacétique	Acide p-hydroxyphénylacétique	
9	C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub>	Acides hydroxycinamiques	Acide p-coumarique	
9	C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub>	Coumarines	Esculitine	
10	C <sub>6</sub> -C <sub>4</sub>	Naphthoquinones	Juglone	
13	C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	Xanthones	Mangiferine	
14	C <sub>6</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub>	Stilbènes	Resveratrol	
15	C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub>	Flavonoïdes	Naringénine	

En se basant sur la structure carbonée de base, on peut dégager les principales classes de composés phénoliques suivantes :

- **Les flavonoïdes**

Les flavonoïdes (ou bioflavonoïdes) sont des métabolites secondaires des plantes partageant tous une même structure de base formée par deux cycles aromatiques reliés par trois carbones : C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, chaîne souvent fermée en un hétérocycle oxygéné hexa- ou pentagonal. Certains auteurs, comme Bruneton, préfèrent séparer, pour tenir compte de leurs propriétés particulières, les dérivés flavaniques, les anthocyanosides et les isoflavonoïdes et conserver l'appellation de flavonoïdes stricto sensu pour les autres.

Les flavonoïdes sont responsables de la couleur variée des fleurs et des fruits, ils couvrent une large gamme de couleur allant du rouge à l'ultraviolet en passant par le jaune. On trouve ces pigments dans le rouge des pommes et des poires, dans les baies de genièvre, le miel, le raisin et le vin.

Les flavonoïdes représentent une source importante d'antioxydants dans notre alimentation. Ils forment une sous-classe des polyphénols. Il y en a plus de 6000 à avoir été décrits chez les plantes.

- **Anthocyanosides**

Ce sont des pigments naturels des feuilles, des pétales et des fruits, situés dans les vacuoles des cellules, solubles dans l'eau, allant du rouge orangé au bleu pourpre dans le spectre visible.

Les anthocyanosides sont présents dans un certain nombre de végétaux. Ils donnent leur couleur aussi bien aux feuilles d'automne qu'aux fruits rouges. Ils jouent un rôle important dans la pollinisation des fleurs et la dispersion des graines, ainsi que dans la protection des plantes contre les agressions du milieu (froid, lumière, ravageurs, etc.).

Leur fort pouvoir colorant, leur solubilité en milieu aqueux et leur absence de toxicité font des anthocyanosides des colorants naturels susceptibles de remplacer les colorants synthétiques utilisés dans l'industrie agroalimentaire. Enfin, leur activité anti-oxydante laisse supposer que leur apport par l'alimentation pourrait jouer un rôle bénéfique dans la santé humaine, notamment dans le domaine des risques cardiovasculaires.

- **Tannins**

Les tanins sont des substances végétales de la famille des polyphénols, le plus souvent hydrosolubles, qui possèdent la capacité de précipiter les protéines, alcaloïdes et polysaccharides, à partir de leur solution aqueuse. Ces métabolites secondaires sont utilisés par les plantes supérieures (arbres, plantes à fleur, etc) comme moyen de défense chimique contre les parasites. On les retrouve dans quasiment tout type de partie végétale exposée à des risques de prolifération microbienne (écorces, racines, feuilles, fruits, etc.), et donc, dans certaines boissons comme le thé, le café, la bière et le vin.

Les propriétés particulières des tanins leur permettent d'être utilisés à des usages divers notamment dans le tannage des peaux, la fabrication des encres ou en pharmacologie. Sur le plan chimique, ils sont constitués soit de polyol (glucose le plus souvent), ou de catéchine ou de triterpénoïde auquel sont attachés des unités galloyles (ou leurs dérivés) soit d'oligomères ou polymères de flavanols.

- **Phénols simples et les acides phénoliques**

Le terme d'acide phénol peut s'appliquer à tous les composés organiques possédant au moins une fonction carboxylique et un hydroxyle phénolique. En phytochimie, l'emploi de cette dénomination est réservé aux seuls dérivés des acides benzoïque et cinnamique.

- **Coumarines**

Le terme de coumarine désigne la classe des composés phénoliques dérivés de cette dernière molécule, la 2H-1-benzopyrane-2-one. Ces composés possèdent des hydroxyles phénoliques qui peuvent être méthylés ou être engagés dans des liaisons hétérosides, ils

constituent alors la génine. Plus d'un millier de coumarines naturelles ont été décrites. Elles sont très largement distribuées dans le règne végétal.

La coumarine utilisée en parfumerie ou pour aromatiser les aliments ou les boissons est surtout obtenue par synthèse.

- **Quinones**

Ce sont des composés oxygénés qui correspondent à l'oxydation de dérivés aromatiques avec deux substitutions cétoniques. Elles sont caractérisées par un motif 1,4-dicéto cyclohexa- 2,5-diéniq (para-quinones) ou, éventuellement, par un motif 1,2-dicéto cyclohexa-3,5- diéniq (ortho-quinones) (Bruneton, 2009).

- **Stilbène**

Ce sont des polyphénols naturels présents dans de nombreuses familles de plantes supérieures (comme le trans-resvératrol du raisin). Les membres de cette famille possèdent la structure C6-C2-C6 comme les flavonoïdes, ce sont des phytoalexines, composés produits par les plantes en réponse à l'attaque par les microbes pathogènes fongiques, bactériens et viraux. Rassemblés avec les bibenzyls et les phénanthrènes, ils forment la famille des stilbénoides.

- **Lignanes**

Les lignanes sont des composés phénoliques formés de deux unités monolignols. Ces mêmes unités de base servent aussi aux végétaux pour synthétiser un long polymère ramifié, au nom proche mais mieux connu, la lignine, présente dans les parois des vaisseaux conducteurs. Il existe de très nombreux lignanes, qui diffèrent par le type de liaison entre les deux unités et les modifications qui interviennent après la dimérisation.

# **Chapitre 2 :**

# **Hydrodistillation**

Il existe plusieurs méthodes permettant l'extraction des huiles essentielles. Bien que des procédés novateurs aient dernièrement fait leur apparition, le recours aux procédés traditionnels est bien plus fréquent. Parmi eux, l'hydrodistillation, qui reste la technique extractive la plus courante de nos jours. Ce chapitre est un rappel sur cette technique utilisée lors de notre étude.

### 2.1. Principe

Au cours de l'hydrodistillation, la matière végétale est immergée dans l'eau et l'ensemble est porté à ébullition. L'opération est généralement conduite à pression atmosphérique et la température est limitée par la température d'ébullition de l'eau: 100°C.

Les vapeurs d'eau et d'huile essentielle sont condensées et l'huile est séparée des eaux de condensation par décantation. L'hydrodistillation peut être réalisée avec ou sans recyclage de ces dernières, communément appelé cohobage.

### 2.2. Mécanisme

Pour expliquer les différentes phases de l'hydrodistillation des végétaux, des études relativement récentes (Gueorguiev, 1995) proposent un mécanisme comportant les trois étapes suivantes:

✓ La thermodiffusion : dans un premier temps, pour que l'huile puisse être entraînée, il faut qu'elle soit en contact direct avec la vapeur. Une telle contrainte impose la destruction de la structure cellulaire du végétal, chose que les conditions sous lesquelles est menée l'hydrodistillation ne permettent pas. On pense alors qu'au début du processus, on assiste à la « thermodiffusion » ou exsudation thermique de l'huile et ceci se poursuit jusqu'à l'établissement d'un équilibre des températures à l'extérieur et à l'intérieur du site sécréteur.

✓ L'osmose : au contact de la surface du végétal, l'eau pénètre par osmose dans les sites sécréteurs et engendre une augmentation de la pression à l'intérieur du site. Cette pression dite de « turgescence » qui s'exerce sur la cuticule, provoque l'expansion du trichome et une dilatation des pores. Il s'ensuit l'expulsion de l'huile essentielle du site sécréteur, vers l'extérieur, sans que la cuticule du trichome soit déchirée. La température élevée, quant à elle, provoque la coagulation du protoplasme du trichome et, par conséquent, la semi-perméabilité de la cuticule se trouve diminuée.

✓ L'hydrodiffusion : Une fois à l'extérieur du trichome, l'huile essentielle rencontre une couche d'eau de condensation qui enveloppe le substrat végétal. L'huile essentielle diffuse à travers cette couche (hydrodiffusion), jusqu'à atteindre l'interface huile-vapeur. Le

contact direct huile-vapeur étant assuré, l'huile s'évapore et est entraînée par le flux de vapeur.

Cependant, une conséquence à l'étape d'hydrodiffusion est le fait que la vitesse de vaporisation des constituants de l'huile essentielle est davantage conditionnée par leurs solubilités dans l'eau que par leurs points d'ébullition (Leguet 1993).

### 2.3. Paramètres du procédé de l'hydrodistillation

Plusieurs paramètres interviennent dans ce procédé :

- La durée d'extraction, diffère d'une plante à l'autre selon la localisation des sites sécréteurs.
- Rapport volume d'eau/masse de matière végétale, un paramètre à tenir compte lors de la mise en oeuvre de l'hydrodistillation. Lorsque ce rapport insuffisant, la matière végétale peut cramer au contact des parois de l'alambic. Un rapport élevé, par contre, est économiquement injustifié, car nécessite une importante quantité de chaleur pour mettre en ébullition un grand volume d'eau.
- Débit de vapeur, qui est un paramètre très important du procédé. Mise à part l'entraînement de l'huile essentielle, un débit de vapeur élevé assure, au cours de l'hydrodistillation, l'agitation du matériel végétal et un meilleur contact entre les phases.
- Rendement, exprimé en %, est défini par le rapport entre la masse mHE de l'huile essentielle obtenue et la masse Ms de matière végétale sèche. (Georgiev, 1995)

### 2.4. Cinétique de l'hydrodistillation

La vitesse d'hydrodistillation dépend de deux facteurs cinétiques : l'hydrodiffusion et l'évaporation. Le mécanisme montre que le processus d'hydrodiffusion implique une pluralité de propriétés physico-chimiques de niveaux variables. En conséquence, sa cinétique dépendra de l'intervention relative des caractéristiques des molécules odorantes et de la localisation de la structure sécrétrice des substrats végétaux.

Dans le cas des végétaux ayant des dépôts exogènes, l'hydrodistillation est de courte durée, la plus grande quantité d'huile est récupérée au début du processus.

Lorsque la matière végétale à dépôts exogènes est traitée avec des organes du végétal dépourvus ou contenant peu d'huile (tiges, racines), une partie de l'huile peut être adsorbée à leur surface. La désorption ayant lieu ensuite est très lente. Ces phénomènes d'adsorption et de désorption sont souvent la cause de prolongation de la durée du processus.

L'hydrodistillation des végétaux ayant une structure sécrétrice endogène est lente.

La cinétique d'extraction est décrite par des courbes de distillation, donnant la variation de la masse de l'huile essentielle, ou de son rendement, en fonction du temps, depuis le début de l'extraction et comportent deux parties :

- une première partie, où la vitesse de l'extraction est relativement élevée, jusqu'à l'épuisement de l'huile essentielle superficielle, elle concernera donc, la distillation de l'huile essentielle exogène de la matière végétale.
- une seconde partie, tendant vers un pallier où la vitesse de distillation est relativement lente. Cette phase du processus correspond à la désorption de l'huile adsorbée à la surface du végétal au cours de la première période, ou est régie par les phénomènes de diffusion de l'huile endogène à travers les tissus de la plante.

## 2.5. Appareillage et protocole expérimental de l'hydrodistillation

Afin de pouvoir modéliser les phénomènes de transfert de matière lors de l'extraction des huiles essentielles et des composés phénoliques du laurier, des essais d'hydrodistillation ont été réalisés à échelle laboratoire dans le dispositif expérimental schématisé à la figure 2.1

La matière végétale préalablement pesée, est mise en contact avec l'eau, dans un ballon de 4 litres. L'ensemble est porté à ébullition à pression atmosphérique. Le chauffage est assuré par un chauffe-ballon. Les vapeurs d'eau et d'huile essentielle sont refroidies et condensées dans le réfrigérant et le condensât est recueilli dans l'ampoule à décanter. Un système de cohobage a été utilisé, afin de maintenir le volume d'eau dans le ballon constant et de récupérer l'huile essentielle dissoute.

Le rapport volume d'eau/masse de matière végétale a été fixé à 13 avec un débit moyen de 6ml/min. La durée d'extraction était de 2h45 pour les deux substances végétales.

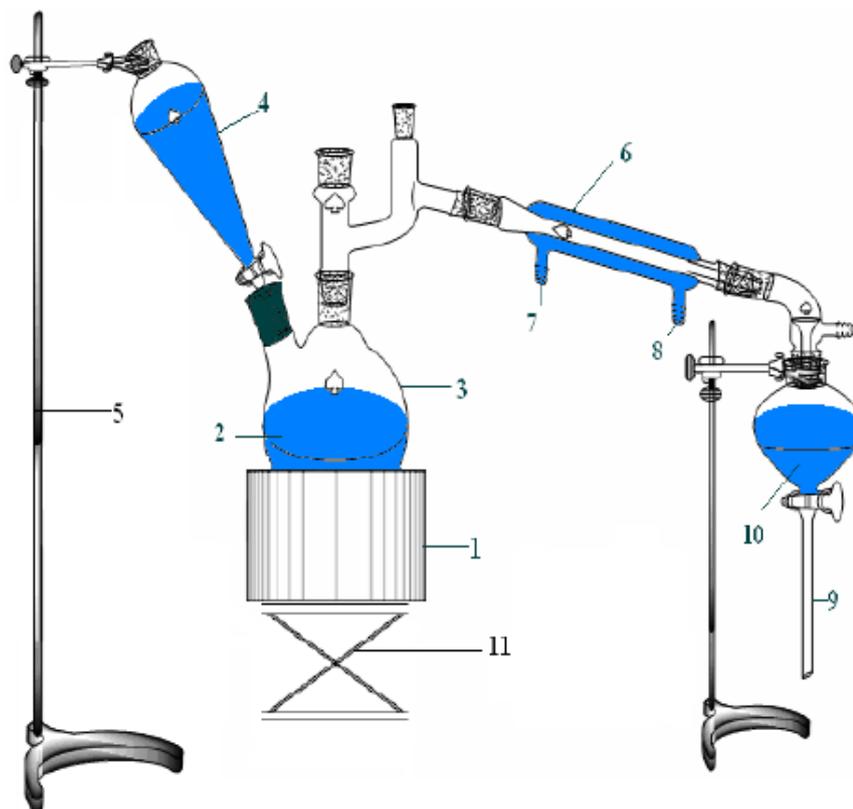
Au cours de l'hydrodistillation, des fractions du distillat ont été recueillies à des intervalles précis de temps. La masse de l'huile essentielle de chaque fraction, récupérée par extractions successives à l'éther diéthylique, a été déterminée par pesée, après l'évaporation de ce dernier. Le rendement en huile est calculé par rapport à la masse de matière sèche selon la relation suivante :

$$R_{HE} = \frac{100 \times m_{HE}}{M_S} \quad (2.1)$$

Où  $R_{HE}$  désigne le rendement en huile essentielle, exprimé en pourcentage,  $m_{HE}$  et  $M_S$  sont,

respectivement, les masses, en grammes, de l'huile essentielle et de la matière végétale sèche.

Des échantillons des eaux de distillation sont prélevés et conservés à l'abri de la lumière.



**Figure 2.1 : Schéma de l'installation d'hydrodistillation**

- |                                  |  |
|----------------------------------|--|
| 1 : Chauffe ballon               | 7 : Sortie de l'eau de refroidissement       |
| 2 : Mélange eau/matière végétale | 8 : Entrée de l'eau de refroidissement       |
| 3 : Ballon                       | 9 : Ampoule à décanter, récipient de recette |
| 4 : Ampoule à couler             | 10 : Distillat                               |
| 5 : support                      | 11 : Support élévateur                       |
| 6 : Réfrigérant                  |  |

# **Chapitre 3 :**

## **Transfert de matière**

L'extraction solide-liquide est une opération de séparation ayant de nombreuses applications en génie chimique, à l'échelle laboratoire ou en industrie. Le mécanisme mis en jeu lors de cette extraction est relatif à un transfert de matière, tel que l'extrait migre de la phase solide vers la phase fluide par diffusion moléculaire. Afin de mieux comprendre ce phénomène, nous présentons ci-après un rappel sur les principes du transfert de matière.

### 3.1. Aspect théorique sur le transfert de matière

Le transfert de matière désigne le passage de toute espèce moléculaire d'une phase à une autre tendant à amener le système à l'équilibre thermodynamique. Si, par conséquent, un constituant prend naissance ou disparaît localement dans le mélange, il se produira un transfert de ce constituant de la partie la plus concentrée vers la partie la moins concentrée. (Moulin et al, 1998)

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). (Poirot, 2007)

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

$$N_j = C_j v_j \quad (3.1)$$

tel que :  $N_j$  est le flux de transfert de matière (moles/m<sup>2</sup>s) ;

$v_j$  représente 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 :

$$\vec{N}_j = \vec{j}_j + \vec{T}_j \quad (3.2)$$

→ →

$j_j$  et  $T_j$  sont respectivement les flux de transfert de matière par diffusion et transport (mole/m<sup>2</sup>s).

### 3.2. 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.

- ✓ *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 :

- 1. Diffusion convective** : les pores sont assez larges (de l'ordre du micromètre).
- 2. Diffusion libre** : la dimension des capillaires (macro pores) n'empêche pas la diffusion moléculaire dans les pores.
- 3. 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. (Lebros et al., 1990)

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 et transfert interne.

- **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 donc à la loi de Fick.

### 3.3. Transfert de matière entre phases

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.

Quelles que soient les théories de transfert de matière entre phases, toutes supposent une résistance à l'interface nulle et admettent qu'un équilibre thermodynamique est atteint quasi instantanément en absence de réactions chimiques interfaciales. Parmi ces théories, nous pouvons citer :

- La théorie du double film (1924);
- La théorie de pénétration (1935);
- La théorie de pénétration avec renouvellement de surface (1951).

#### 3.3.1. Modèle du double film

Ce modèle, développé par Lewis et Withman, admet l'existence d'une couche en écoulement laminaire dans chaque phase, les forces interfaciales sont en effet suffisantes pour provoquer l'amortissement de la turbulence. Les hypothèses de ce modèle sont les 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;
- Équilibre thermodynamique au niveau de l'interface.

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

$$D_A \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} = 0 \quad (3.3)$$

Pour ces conditions aux limites du coté liquide  $\left\{ \begin{array}{l} x = 0, C_A = C_{Ai} \\ x = \delta_l, C_A = C_{A0} \end{array} \right.$

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

$$N = \frac{D_{Al}}{\delta_l} (C_{Ai} - C_{A0}) \quad (3.4)$$

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

$$N = \frac{D}{\delta} (C_{Ai} - C_{A0}) \quad (3.5)$$

$$k = \frac{D}{\delta} \quad (3.6)$$

- 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 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.

### 3.3.2. 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 :

$$N = 2 \left( \frac{D}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}} (C_{Ai} - C_{A0}) \quad (3.7)$$

$$k = 2 \left( \frac{D}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.8)$$

Le coefficient de transfert exprimé ainsi 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.

### 3.3.3. Modèle du renouvellement de l'interface (modèle 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 :

$$N = \sqrt{Ds'}(C_{Ai} - C_{A0}) \quad (3.9)$$

$$k = \sqrt{Ds'} \quad (3.10)$$

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

### 3.3.4. 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.

### 3.4. Loi de Fick

Les phénomènes de diffusion sont souvent régis par les deux lois de Fick. La première loi de Fick donne l'expression du flux de matière dû à la diffusion moléculaire dans les fluides où les interactions entre molécules l'emportent sur les interactions avec les parois, c'est-à-dire les fluides condensés (liquides ou gaz à des pressions non négligeables devant la pression atmosphérique) dans des conduits macroscopiques.

Cette loi permet d'exprimer le flux molaire  $J_j$  du constituant  $j$  dû à la diffusion moléculaire. Ce dernier est proportionnel au gradient de concentration de  $j$  et à un coefficient, le coefficient de diffusion de  $j$ . Elle exprime également que ce flux a même direction que le gradient de concentration de  $j$  et qu'il le transporte des régions où sa concentration est élevée vers celles où elle est faible.

Pour un mélange binaire dont les constituants sont j et k, la loi de Fick a l'expression suivante :

$$J_j = -D_{jk} \overset{\rightarrow}{\text{grad}}(C_j) \quad (3.12)$$

Avec

$C_j$ : concentration de j,

$D_{jk}$  : coefficient de diffusion de j dans k ;  $D_{jk}$  est caractéristique de j et de k, et dépend de la température et de la pression.

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 j est donnée par la relation suivante :

$$N_j = J_j + T_j \quad (3.13)$$

$$N_j = -D_j \text{grad}(C_j) + C_j v \quad (3.14)$$

Où  $J_j$  représente la densité de flux de diffusion,  $T_j$  la densité de flux de transport,  $C_j$  la concentration du constituant j.

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

$$v = \frac{\sum_{j=1}^n C_j v_j}{\sum_{j=1}^n C_j} \quad (3.15)$$

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.

Le bilan de matière s'écrit comme suit :

$$E_n - S_o \pm R_e = A_c \quad (3.16)$$

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

D'autre part, nous avons :  $E_n - S_o = \int_s n(C_j v_j) dS \quad (3.17)$

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

$$A_c = \int_v \frac{\partial C_j}{\partial t} dV \quad (3.18)$$

L'équation du bilan devient :

$$\int_S n(C_j v_j) dS = \int_V \frac{\partial C_j}{\partial t} dV \quad (3.19)$$

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 :

$$\int_V \operatorname{div}(C_j v_j) dS = \int_V \frac{\partial C_j}{\partial t} dV \quad (3.20)$$

Ou encore :

$$- \operatorname{div} N_j = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (3.21)$$

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

$$- \operatorname{div}(\operatorname{grad} C_j) = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (3.22)$$

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.

**Chapitre 4 :**  
**Modèles du transfert**  
**de matière**

La modélisation est l'approche mathématique qui permet de décrire le fonctionnement d'un système simple ou complexe par l'établissement d'un modèle à paramètres significatifs. Le développement d'un modèle général pour décrire le transfert de matière solide-fluide, reposant sur plusieurs approches, a suscité un intérêt majeur auprès de nombreux chercheurs concernés par les phénomènes de transfert dans ces systèmes complexes.

Pendant les dernières décennies, plusieurs auteurs se sont intéressés à la modélisation du transfert de matière entre phases en adoptant différentes approches. Les modèles établis se sont majoritairement basés sur les hypothèses suivantes :

- La géométrie des particules est simple et identiques pour chacune d'entre elles
- La répartition initiale du soluté au sein du solide est considérée comme étant homogène,
- Le soluté est considéré comme étant un composé unique ayant les propriétés physiques moyennes des substances qui composent le mélange et qui restent constantes durant le processus
- Coefficient de diffusion constant
- L'eau florale et l'huile essentielle sont complètement immiscibles
- A l'équilibre, lorsque plus aucune évolution dans le rendement n'est notée, marquant ainsi la fin de l'opération, toute l'huile essentielle contenue initialement dans la plante est considérée extraite.

Nous présentons dans ce qui suit une revue des différents modèles de transfert de matière développés jusqu'à présent.

#### 4.1. 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 s'est proposé de résoudre le système d'équations développé pour différentes conditions initiales et conditions aux limites.

De nombreuses solutions ont été rapportées dans la bibliographie, selon le sens de transfert et le domaine du temps. Pour pouvoir appliquer ce modèle, plusieurs hypothèses sont à considérer :

- 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.

L'auteur de ce modèle propose des solutions analytique pour trois géométrie différentes soit : la plaque plane, la sphère et le cylindre tout en considérant les systèmes suivants pour chaque cas :

1. Concentration initiale uniforme et concentration surfacique constante ;
2. Diffusion dans un solide plongé dans une solution parfaitement agitée ;
3. Diffusion dans un solide avec transfert de matière par convection à la surface.

#### 4.2. Modèle du pseudo premier ordre

Koul et ses collaborateurs (Koul & al, 2004) ont développé un modèle du 1er ordre qu'ils ont appliqué à l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle de citron. Selon eux, la quantité d'huile extraite par unité de temps est proportionnelle à la quantité d'huile restante. De ce fait :

$$-\frac{dq_p}{dt} = kq_p \quad (4.1)$$

Avec  $q_p$  étant la quantité d'huile essentielle résiduelle dans le solide, et  $dq_p$  la variation ou la quantité extraite pendant l'instant  $dt$ .

L'intégration de l'équation (IV.1) donne l'expression du pseudo – premier ordre :

$$q(t) = q_0 (1 - e^{-kt}) \quad (4.2)$$

Avec :  $q$  la quantité d'huile extraite et  $q_0$  la quantité initiale.

#### 4.3. Modèle de Sovová et Aleksovski

Sovová et Aleksovski (Sovová & Aleksovski, 2006) ont proposé un modèle se basant sur la distinction entre l'huile essentielle se trouvant dans des cellules dites cassées, qui est facile d'accès, et l'huile se trouvant dans des cellules intactes, plus difficilement extractible puisqu'elle doit d'abord diffuser à travers la plante pour arriver à la surface et être extraite.

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.

La solution analytique d'un tel modèle contient deux constantes de temps dont la plus importante est reliée à la diffusion de l'huile du cœur de la matrice vers la surface. Ce modèle a été appliqué pour la simulation de l'hydrodistillation des feuilles de thym et des graines de coriandre.

#### ➤ Hypothèses du modèle

Les auteurs ont considéré les hypothèses communes à tous les modèles, en plus des hypothèses suivantes :

- Initialement, une fraction « r » d'huile essentielle se trouve dans les cellules cassées et une fraction « 1 – r » dans les cellules intactes.
- La masse d'eau se trouvant en phase vapeur dans le ballon, le séparateur, le condenseur et les tubes, est négligeable devant la masse d'eau liquide contenue dans le ballon.
- Le mélange : eau bouillante, particules solides et bulles de vapeur, est supposé se comporter comme un lit fluidisé parfaitement mélangé.
- La résistance au transfert de matière au-delà de la surface de la matière végétale est négligeable ainsi, l'équilibre entre les phases est établi quasi- instantanément. On aura donc :

$$x_v = k_v x_w = k_v k_w x_b \quad (4.3)$$

où  $x_v$ ,  $x_w$  et  $x_b$  représentent respectivement les concentration de l'huile dans la phase vapeur, l'eau bouillante et les cellules cassées.

- Initialement, on suppose que la concentration de l'huile localisée dans le noyau constitué de cellules intactes est égale à celle dans les cellules non traitées :

$$x_i(t = 0) = x_u \quad (4.4)$$

- En notant  $x_s$  la concentration de l'huile essentielle dans le courant liquide dans le courant liquide sortant du décanteur et allant vers l'extracteur, supposée constante, le rendement en huile essentielle s'écrirait :

$$y = \frac{Q}{N} \int_0^t (x_v - x_s) dt \quad (4.5)$$

où  $Q$  est le débit massique de vapeur et  $N$  la masse de la matière végétale.

Le modèle a été établi en posant les équations de vitesse de transfert et les conditions initiales relatives à chaque type de plantes.

L'équation du rendement a été obtenue en résolvant, par la méthode de la transformée de Laplace, les équations de bilan de matière sur l'huile à l'intérieur du ballon pour les deux types de plantes.

L'équation de rendement a été trouvée pour les deux types de la forme :

$$y = y_{\infty} \left( 1 - f \times e^{-\frac{t}{T_1}} - (1 - f) \times e^{-\frac{t}{T_2}} \right) \quad (4.6)$$

#### 4.4. Modèle de Benyoussef et al

Benyoussef et ses collaborateurs (Benyoussef & al, 2002) ont mis en évidence l'influence de la libération du soluté représentée par un terme de réaction chimique dans l'équation du bilan de matière. Ce terme décrirait la cinétique de libération de l'huile liée chimiquement au solide. Ainsi, ils ont développé un modèle mathématique qui tient compte de la cinétique de libération de l'huile en plus de sa diffusion. Le modèle se présente sous forme d'un système d'équations aux dérivées partielles intégrable numériquement.

Ils ont également établi un autre modèle, dit diffusionnel puisqu'il ne considère que la diffusion interne du soluté à travers les pores de la particule.

Les hypothèses émises par les auteurs afin d'établir les modèles sont :

- L'entraînement des constituants volatils, d'un substrat végétal, par la vapeur d'eau est un processus de transfert entre la particule solide et la phase fluide.
- Dans le cas de l'hydrodistillation, la matrice végétale est assimilée à un lit fluidisé où les particules ne sont pas en contact.
- Pour des raisons de symétrie, la concentration du soluté ne dépend que de la variable caractéristique  $r$  et du temps  $t$ .
- Le coefficient de diffusion du soluté dans le solide est pris variable et non constant comme la majorité des modèles.
- la diffusion de la vapeur est négligeable et la vitesse de réaction s'exprime par la relation suivante :

$$V_c = k_c \times x_f \quad (4.7)$$

où :  $x_f$  représente la concentration du soluté toujours lié au solide.

- A l'interface, le soluté est évaporé suivant un équilibre liquide – vapeur qui est atteint quasi instantanément :

$$x_v = k_{eq} \times x_L \quad (4.8)$$

$x_v$  représente la concentration de l'huile dans le fluide et  $x_L$  la concentration de l'huile libérée.

Les deux modèles ont été appliqués sur l'extraction de l'huile essentielle des graines de coriandre par hydrodistillation. La comparaison des données expérimentales et simulées a montré que le modèle le plus complexe, celui introduisant une réaction chimique, était celui qui simulait le mieux la cinétique d'extraction.

#### 4.5. Modèle de Milojević et al

Ces chercheurs (Milojević & al, 2008) ont établi un modèle à deux paramètres, du pseudo premier ordre également. Selon eux, la condition initiale n'est pas nulle. A l'instant initial de l'extraction, une quantité d'huile est rapidement extraite, elle correspond à l'huile qui se trouvait à la surface des particules. La concentration de cette huile superficielle durant le processus d'extraction est nulle suite à son enlèvement instantané en début d'opération. Ainsi, pour aboutir à ce modèle, ils ont considéré le phénomène de transfert de matière comme étant une combinaison de deux processus consécutifs : un lavage instantané de l'huile superficiel suivi d'un processus de diffusion, constituant l'étape limitante, de l'huile interne du coeur du solide vers sa surface

Partant de la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial q_p}{\partial t} = D_{eff} \frac{\partial^2 q_p}{\partial z^2} \quad (4.9)$$

Et utilisant la condition initiale :  $t = 0 \rightarrow q = q_w$  , où  $q_w$  représente la quantité d'huile superficielle, et quel que soit la géométrie, le modèle proposé pour décrire le rendement d'extraction est donné par l'équation suivante :

$$\frac{q_0 - q}{q_0} = (1 - b)e^{-kt} \quad (4.10)$$

Avec :

$$q_p = q_0 - q \text{ et } b = \frac{q_w}{q_0} \quad (4.11)$$

Où  $q$  représente la quantité d'huile extraite, colletée dans l'essencier et  $b$  caractérise l'étape de lavage.

#### 4.6. Modèle empirique de Babu et Singh

Babu & Singh ont simulé l'hydrodistillation de feuilles fraîches et séchées d'une variété peu connue de l'Eucalyptus (*Eucalyptus. cinerea*) dans le but d'optimiser la production d'un composé spécifique de l'huile : 1,8 Cinéole, composé susceptible d'être un remplaçant vert des CFC.

Pour ce faire, ils ont appliqué un modèle empirique inspiré par Naik et ses collaborateurs (Naik & al, 1989) qui ont traité l'extraction de parfums avec du CO<sub>2</sub> liquide. Dans cette étude, les résultats expérimentaux montraient une variation linéaire du rendement en fonction du temps pour les temps courts et une stabilisation de celui-ci vers un palier pour les temps « infinis ». L'allure de la cinétique rappelait l'allure de l'isotherme de Langmuir, ce qui poussa Naik à choisir une équation similaire pour modéliser le rendement d'extraction à la différence qu'elle ne s'exprime pas en fonction de concentrations d'équilibre dans chaque phase mais du temps d'extraction :

$$y = \frac{y_{\infty}t}{t+c} \quad (4.12)$$

Où représente  $y$  le rendement en huile essentielle et  $c$  un paramètre de l'équation n'ayant pas de relation directe avec le mécanisme d'extraction ni les propriétés de transport du solvant, car l'équation est un modèle empirique basé sur une simple observation de la cinétique de rendement et non sur l'intégration du bilan de matière différentiel.

# **Chapitre 5 :**

## **Application des modèles de transfert de matière**

De nombreux modèles décrivant le transfert de matière solide-liquide ont été développés, particulièrement dans le domaine de l'extraction de l'huile essentielle. Cependant la modélisation de la cinétique d'extraction des composés phénoliques en générale, et ceux extraits par hydrodistillation en particulier, a très peu été étudiée. Dans ce chapitre, nous étudierons la validité de certains modèles présentés dans le chapitre précédent, lors de l'extraction des huiles essentielles et des composés phénoliques du laurier par hydrodistillation

### 5.1. Application des modèles

Dans le cadre du projet de fin d'études, nous avons étudié l'extraction par hydrodistillation des huiles essentielles et des composés phénoliques dans les eaux de distillation du laurier, pour un rapport d'eau/masse de matière végétale fixé à 13 et un débit moyen de 6ml/min, et ce pour une durée d'extraction de 2h45 (Touari et Zerhouni, 2017).

La simulation des cinétiques d'extraction a été faite en utilisant l'algorithme de Levenberg-Maquart, et en appliquant trois modèles existant dans la littérature :

- 1) Modèle du pseudo premier ordre;
- 2) Modèle à deux constantes de temps;
- 3) Modèle empirique de Babu et Singh.

#### 5.1.1. Simulation de la cinétique d'extraction des huiles essentielles de *Laurus Nobilis L.*

Les résultats de la simulation de la cinétique d'extraction par hydrodistillation des huiles essentielles sont représentés sur la figure 5.1

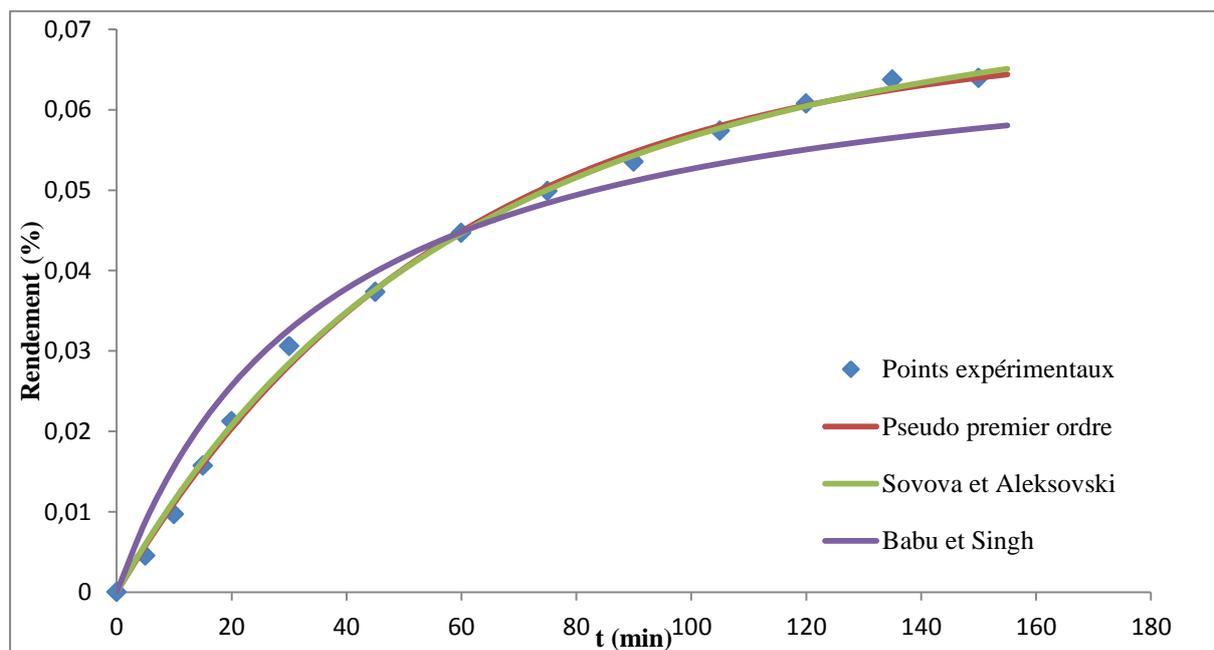


Figure 5.1 : Simulation de la cinétique d'extraction par hydrodistillation des huiles essentielles de *Laurus Nobilis L.*

Rappelons les équations des trois modèles utilisés lors de la simulation

- 1) Modèle du pseudo premier ordre :

$$q(t) = q_0 (1 - e^{-kt})$$

- 2) Modèle de Sovova et Aleksovski

$$y = y_{\infty}(1 - f \times e^{-\frac{t}{T_1}} - (1 - f) \times e^{-\frac{t}{T_2}})$$

- 3) Modèle empirique de Babu :

$$y = \frac{y_{\infty} t}{t + c}$$

**Tableau 5.1 : Paramètres des modèles après simulation de la cinétique d'extraction par hydrodistillation des huiles essentielles de *Laurus Nobilis* L**

Modèles	Paramètres				
Pseudo premier ordre	-	-	$k$	$y_{\infty}$	$R^2$
	-	-	0.01753	0.06895	0.9978
Sovova et Aleksovski	$f$	$T_1$	$T_2$	$y_{\infty}$	$R^2$
	0.5104	0.009006	0.02473	0.07543	0.9981
Babu et Singh	$c$	-	-	$y_{\infty}$	$R^2$
	35.62	-	-	0.0714	0.9617

Nous constatons que la simulation donne des résultats très satisfaisants en utilisant le modèle du pseudo premier ordre, qui apparaît comme étant le meilleur modèle pour simuler la cinétique d'extraction des huiles essentielles de *Laurus Nobilis* L.

Le modèle de Sovova et Aleksovski, bien qu'il simule de manière satisfaisante les données expérimentales, présente une valeur pour la fraction d'huile superficielle  $f$  de 0.5104. Or le Laurier étant connu pour avoir des dépôts endogènes, la valeur de  $f$  devrait donc être proche de zéro. De ce fait, les résultats obtenus par le modèle de Sovova et Aleksovski sont en contradiction avec la réalité.

Le modèle de Babu et Singh présente la simulation la moins satisfaisante, bien que le coefficient de corrélation soit acceptable ( $R^2 = 0.9617$ ), ce modèle semble présenter un écart significatif pour les temps longs.

### 5.1.2. Simulation de la cinétique d'extraction des polyphénols totaux dans les eaux de distillation de *Laurus Nobilis L.*

Les résultats de la simulation de la cinétique d'extraction par hydrodistillation des polyphénols totaux sont représentés sur la figure 5.2

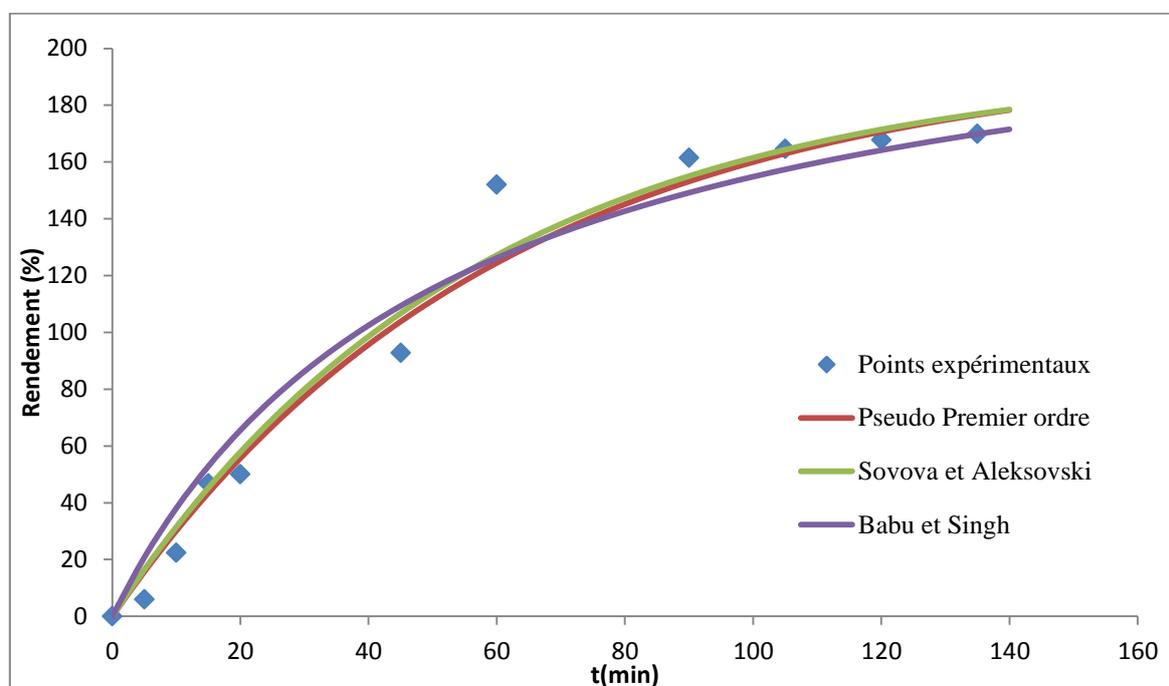


Figure 5.2 : Simulation de la cinétique d'extraction par hydrodistillation des polyphénols totaux dans les eaux de distillation de *Laurus Nobilis L.*

Tableau 5.2 : Paramètres des modèles après la simulation de la cinétique d'extraction par hydrodistillation des polyphénols totaux de *Laurus Nobilis L.*

Modèles	Paramètres				
	Pseudo premier ordre	-	-	$k$	$y_{\infty}$
-		-	0.01652	197.9	0.9786
Sovova et Aleksovski	$f$	$T_1$	$T_2$	$y_{\infty}$	$R^2$
	$2.337 \cdot 10^{-14}$	0.6571	0.01759	195.1	0.9765
Babu et Singh	$c$	-	-	$y_{\infty}$	$R^2$
	51.65	-	-	234.8	0.9620

D'après ces résultats, nous constatons que le modèle qui simule le mieux les données expérimentales est celui de pseudo premier ordre, avec un coefficient de corrélation de 0.9786

très acceptable.

Le modèle de Sovova semble présenter une bonne simulation également. Cependant nous remarquons que la valeur d'huile superficielle  $f$  tend vers zéro. Pour cette valeur de  $f$ , le modèle converge vers un modèle du pseudo – premier ordre et ainsi perd tout son sens.

Le modèle de Babu et Singh quant à lui semble être le moins adapté pour simuler la cinétique d'extraction des polyphénols totaux.

# Conclusion

De nombreux modèles décrivant le transfert de matière solide-liquide et reposant sur des hypothèses simplificatrices ont été développés, notamment dans le domaine de l'extraction des huiles essentielles. Cependant, l'extraction des composés phénoliques a elle été très peu modélisée, particulièrement pour le procédé d'hydrodistillation.

Dans ce contexte, nous nous sommes proposés de vérifier la validité des modèles développés dans la littérature pour l'extraction des huiles essentielles et des composés phénoliques, et ce lors de l'hydrodistillation du Laurier, qui se trouve être une plante aux nombreux bienfaits thérapeutiques, mais qui reste elle aussi très peu étudiée et valorisée par l'industrie.

Nous avons donc testé trois modèles développés au préalable. Le premier est un modèle de pseudo premier ordre (Koul & al, 2004). Le second est un modèle à deux constantes de temps (Sovova et Aleksovski, 2006). Le dernier est un modèle empirique (Babu & Singh, 2009).

Il est apparu que le modèle qui décrit le mieux le processus d'extraction solide-liquide lors de l'hydrodistillation est la cinétique de pseudo premier ordre, indiquant ainsi que le phénomène mis en jeu lors de l'extraction est la diffusion.

Le modèle de Sovova et Aleksovski quant à lui, bien qu'il ait donné de bonnes simulations, a présenté des résultats discutables. En effet, la valeur de la fraction d'huile superficielle était en désaccord avec la réalité dans un cas, et convergait vers zéro dans l'autre, réduisant ainsi le modèle à une cinétique de pseudo premier ordre.

Le modèle de Babu et Singh a donné les résultats les moins satisfaisants lors de la simulation, montrant un certain écart par rapport aux données expérimentales.

Les modèles précédents ont été développés pour décrire le processus d'extraction des huiles essentielles, admettant tous l'hypothèse considérant l'huile globale comme étant un pseudo constituant unique avec des propriétés physiques et diffusionnelles moyennes et ce, malgré la diversité de la composition de l'huile extraite et sa variation au cours de l'extraction. Ces modèles semblent être applicables à l'extraction des polyphénols totaux, étant donné les simulations acceptables qu'ils ont présentées. Néanmoins les résultats obtenus s'éloignent quelque peu des points expérimentaux. Ceci devrait ouvrir la voie au

développement de nouveaux modèles, décrivant le processus d'extraction par hydrodistillation des polyphénols totaux, afin que la simulation se rapproche plus des données expérimentales.

En effet, ces modèles sont d'une importance primordiale pour l'amélioration et l'optimisation des procédés, étant donné que la simulation des résultats expérimentaux trouvés en laboratoire permet de les adapter à l'industrie. Ces modèles permettraient donc d'améliorer ou même de développer de nouvelles techniques d'extraction des huiles essentielles et des composés phénoliques, très prisés en industrie.

# Bibliographie

- AFNOR, A. F. (1996). *Recueil des normes françaises, Huiles essentielles, NF T 75-006, 5<sup>e</sup> édition*. Paris.
- Alloun, K. (2013). *Composition chimique et activité antioxydante des huiles essentielles de l'aneth, de la sauge et de la rue des montagnes*. Thèse de Magister. Ecole Nationale Supérieure Agronomique El Harrach.
- Angelidis, O. (1968). *Revue des oléagineux*
- Anton, R., & A, L. (2005). *Plantes aromatiques. Epice, aromates, condiments et huiles essentielles*. Tec & Doc, Paris ( France ).
- Babu, G. D., & Singh, B. (s.d.). *Simulation of Eucalyptus cinerea oil distillation: A study on optimization of 1,8-cineole production*. 2009: Biochemical Engineering Journal, 226–231.
- Beloued A. (2001). *Plantes médicinales d'Algérie*. Office des publications universitaires, p124.
- Benyoussef, E.-H., Hasni, S., Belabbes, R., & Bessiere, J.-M. (2002). *Modélisation du transfert de matière lors de l'extraction*. Chemical Engineering Journal 85, 1-5.
- Bruneton, J. (2009). *Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales (4e ed.)*. Tech & doc-Lavoisier, Paris 570 P.
- Crank, J. (1975). *The mathematics of diffusion 2e Id*. Oxford: London: Clarendon press, pp 44-96.
- Flamini, G., Tebano, M., Cioni, P., Ceccarini, L., Ricci, A., & Longo, I. (2007). *Comparison between the conventional method of extraction of essential oil of Laurus nobilis L. and a novel method which uses microwaves applied in situ, without resorting to an oven*. J. Chromatogr. A 1143 36-40.
- Geogiev, E. (1995). *Technologie des produits aromatiques naturels et synthétiques*. Ed. Zemizdat.
- Isbilir, S., Ozcan, H., & H, Y. (2008). *Some Biochemical properties of lipase from Bay Laurel ( Laurus nobilis L.) seeds-*. J Am oil Chem Soc. Vol.85.pp.227-233.
- Lebros, J., & Fremeaux, P. (1990). *Extraction solide-liquide - Aspects théoriques. Techniques del'Ingénieur (traité Génie des procédé) , J 2780*.
- Leguet, G. (1993). *Contribution à l'étude de mécanismes fondamentaux de l'hydrodistillation des huiles essentielles*.. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, p. 16.
- Marzouki, H., ELaïssi, A., Khaldi, A., Bouzid, S., Falconieri, D., Marongiu, B., et al. (2009). *Seasonal and geographical variation of laurus nobilis L. Essential oil from Tunisia*. The open Natural products journal. Vol.2.pp.86-91, Tunisia.
- Middleton, E., Kandaswami, C., & Theoharides, T. (2000). *The effects of plant flavonoids on mammalian cells: implications for inflammation, heart disease and cancer*. Pharmacol Rev. 52: 673-839.

- Milojević, Z., Stojanović, T., Palić, R., Lazić, M., & Veljković, V. (2008). *Kinetic of distillation of essential oil from comminuted*. Biochemical Engineering Journal 39, 547–553.
- Moulin, J., Pareau, D., & Stambouli, M. (1998). *Cinétique de transfert de matière entre deux phases*. Techniques de l'ingénieur J1075, pp1-20.
- Naik, S., Lentz, H., & Maheshwari, R. (1989). *Extraction of perfumes and flavours from plant materials with liquid carbon dioxide under liquid—vapor equilibrium conditions*. Fluid Phase Equilibria, 49, 115-126.
- *Pharmacopée française VIIIe édition*. (1965). Paris.
- Poirot, R. (s.d.). *Méthodologie pour le passage en continu d'extraction de soluté à partir de matière végétale*. 2007: Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse.
- Sovová, H., & Aleksovski, S. A. (s.d.). *Mathematical model for hydrodistillation of essential oils*. Flavour and fragrance Journal, 881–889.
- Taleb-Toudert, K. (2015). *Extraction et caractérisation des huiles essentielles de dix plantes aromatiques provenant de la région de Kabylie. (Nord Algérien). Evaluation de leur effets sur la bruche de niébé Callosobruchus maculatus (Coleoptera : Bruchidae)*. [en ligne]. Thèse de Doctorat : Biologie animale et végétale : Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou. 160p. [consulté le 28 avril 2017]  
Disponible à l'adresse : [http://www.ummo.dz/IMG/pdf/Taleb-Toudert\\_Karima.pdf](http://www.ummo.dz/IMG/pdf/Taleb-Toudert_Karima.pdf).
- Telphon, T. (2005). *ABC des huiles essentielles*. Ed Grancher.
- Touari, Y. & Zerhouni A.R. (2017). *Extraction simultanée des huiles essentielles et des polyphénols de Rosmarinus Officinalis L. et Laurus Nobilis L.* Mémoire de projet de fin d'études : Génie chimique : Alger, Ecole Nationale Polytechnique.

# Webographie

- **Site Web 1**  
<https://booksofdante.wordpress.com/2014/01/16/le-laurier-noble-laurus-nobilis/>.
- **Site Web 2**  
<https://www.doc-developpement-durable.org/file/Culture-epices/laurier/Laurus-nobilis.pdf>
- **Site Web 3**  
<https://www.soignez-vous.com/traitements/les-proprietes-naturelles-du-laurier-laurus-nobilis>.
- **Site Web 4**  
<http://www.laurusnobilis.nl/fr/le-laurier-lorigine-de-la-beaute/>