

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de L'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

LAVALEF

Département du Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Master

Pour l'obtention du diplôme de master en Génie chimique

**Approche de modélisation de l'extraction des
huiles essentielles basée sur les phénomènes de
surface. Application des courbes de percée
(Sigmoides)**

Massinissa HAMOUMA

Sous la direction de M.El-Hadi.BENYOUSSEF, Professeur

Présenté et soutenu publiquement le 23/06/2016

Composition du jury :

Président :	F.Kies	Maitre de conférences à l'ENP
Examineurs :	R.Derriche	Professeur à l'ENP
	F.Mohellebi	Professeur à l'ENP
Rapporteur :	E-H. Benyoussef	Professeur à l'ENP

ENP Juin 2016

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de L'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



LAVALEF

Département du Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Master

Pour l'obtention du diplôme de master en Génie chimique

**Approche de modélisation de l'extraction des
huiles essentielles basée sur les phénomènes de
surface. Application des courbes de percée
(Sigmoides)**

Massinissa HAMOUMA

Sous la direction de M.El-Hadi.BENYOUSSEF, Professeur

Présenté et soutenu publiquement le 23/06/2016

Composition du jury :

Président :	F.Kies	Maitre de conférences à l'ENP
Examineurs :	R.Derriche	Professeur à l'ENP
	F.Mohellebi	Professeur à l'ENP
Rapporteur :	E-H. Benyoussef	Professeur à l'ENP

ENP Juin 2016

ملخص: نمذجة نقل المادة خلال استخلاص الزيوت الأساسية بالإعتماد على الظواهر السطحية: تطبيق منحنيات الاختراق

يقدم هذا العمل طريقة جديدة لنمذجة استخراج الزيوت الأساسية مع مراعات الظواهر السطحية. للوصول لهذه النتيجة، قمنا بتطبيق معادلات الحركة الكيميائية للإمتزاز في سرير ثابت التي تصف منحنيات اختراق لنمذجة حركيات استخراج الزيوت الأساسية التي أنجزت بمختلف الطرق كالاستخراج بمساعدة الأمواج الميكرومترية

الكلمات المفتاحية: زيوت أساسية، ظواهر سطحية، إمتزاز، نمذجة، الامتزاز في سرير ثابت، منحنيات الاختراق، الأمواج الميكرومترية

Abstract :

Modeling approach for the extraction of essential oils based on surface phenomena: application of breakthrough curves

This work aims to bring a new modeling approach for the extraction of essential oils by considering the surface phenomena when studying the vegetable substrate extraction. To do so, we adapted and applied fixed-bed adsorption kinetic equations describing breakthrough curves to model the kinetics of essential oils extraction done by various processes such as those assisted by microwaves.

Key words: Essential oils, Surface phenomena, adsorption, modeling, fixed-bed adsorption, breakthrough curves, microwaves

Résumé :

Approche de modélisation de l'extraction des huiles essentielles basée sur les phénomènes de surface : Application des courbes de percée (Sigmoide)

Le présent travail a pour objectif d'apporter une nouvelle approche de modélisation de l'extraction des huiles essentielles en considérant les phénomènes de surface lors de l'étude des processus d'extraction des substrats végétaux. Pour cela, l'adaptation et l'application des équations cinétiques d'adsorption sur lit fixe décrivant des courbes de percée pour modéliser les cinétiques d'extraction des huiles essentielles par différents procédés tels que les procédés assistés par micro-ondes, ont été réalisées.

Mots clés : Huiles essentielles, phénomènes de surfaces, adsorption, modélisation, adsorption sur lit fixe, courbe de percée, micro-ondes

Dédicaces

A ceux qui se sont dévoués et sacrifiés tous pour moi, à ceux qui m'ont aidé du mieux qu'ils pouvaient pour réussir, à ceux qui ont été là pour moi dans mes moments de détresse, je vous dédie ce travail, mes chers parents. J'espère que vous êtes fiers de moi.

A la mémoire de mes grands parents.

A mes sœurs Mayessa et Ouezna qui m'ont soutenu durant toute ma vie, et que j'aime énormément.

A ma chère Amel qui m'a soutenu durant mes années d'études.

A ma grande famille, ma grand-mère, oncles et tantes, cousines et cousins qui ont toujours su répondre présents.

A mes meilleurs amis : Rabia, Ferhat, qui ont été à mes cotés dans les moments difficiles

A Naziha, Yasmine, que j'ai connu que depuis 3ans et qui sont devenues mes meilleures amies, pour tous les moments passés ensemble et pour tous les fous rires inoubliables et croyez moi que j'oublierai jamais cette fameuse phrase : "Vous les trois, vous restez ici "

A tous mes amis, Hamza, Salah, Lyes, Hakim, Chourouk et à tous mes camarades de classe avec qui j'ai partagé tant de moments mémorables.

A tous ceux qui me sont chers

Massinissa

Remerciements

*Le travail, présenté dans ce mémoire, a été réalisé au sein du laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles, Département du Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, sous la direction de Monsieur **E.H Benyoussef**, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique.*

*Tout d'abord, je tiens à remercier notre enseignant et encadreur, le professeur **E-H Benyoussef**. Sans son aide si précieuse, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu voir le jour. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour ses précieux conseils, pour sa patience, sa présence et sa disponibilité. Je le remercie également pour ses critiques parfois très dures mais pertinentes et de m'avoir appris à ne pas confondre entre vitesse et précipitation. Je suis honoré de travailler avec vous Monsieur, et je vous remercie aujourd'hui pour tout ce que vous m'avez apporté durant trois dernières années.*

*Je remercie infiniment madame **F.Kies**, Maitre de Conférences à l'Ecole Nationale polytechnique, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire, et pour l'aide et les conseils qu'elle m'a apportés durant mes années d'étude à l'Ecole Nationale Polytechnique.*

*Je tiens également à remercier madame **F.Mohellebi** et madame **R.Derriche**, professeurs à l'Ecole Nationale Polytechnique, d'avoir accepté de juger et d'examiner mon travail. Soyez assurées mesdames, de tout mon respect et de ma profonde gratitude.*

*J'adresse mes profonds remerciements à tous les professeurs du Département du Génie Chimique et tous les autres membres du département et plus particulièrement au professeur **C.E. Chitour**, qui ont contribué à ma formation et qui ont eu la gentillesse de faire de ces trois années d'études des années agréables et bénéfiques.*

Je remercie aussi mes très chers camarades du Génie Chimique pour tous les moments inoubliables que nous avons passés ensemble (Journée de l'énergie et visite à GHARDAIA)

Enfin, mille mercis à ma famille pour la compréhension et le soutien qu'ils m'ont manifestés. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Sommaire

Résumé

Dédicaces

Remerciements

Sommaire

Liste des tableaux

Listes des figures

Liste des abréviations

Introduction générale..... 12

Chapitre 1. Procédés d'extraction des huiles essentielles

1.1. Introduction	14
1.2. Huiles essentielles.....	14
1.2.1. Définition :	14
1.2.2. Critères déterminant la qualité des huiles essentielles :	14
1.3. Procédés conventionnels d'extraction :	15
1.3.1. Hydrodistillation :	15
1.3.2. Entraînement à la vapeur d'eau :.....	16
1.3.3. Hydrodiffusion :	16
1.3.4. L'expression à froid :	17
1.4. Les procédés d'extraction des huiles essentielles assistés par micro-ondes :.....	18
1.4.1. Hydrodistillation assistée par micro-ondes :	18
1.4.2. Entraînement à l'air comprimé assisté par micro-ondes :	18
1.4.3. Hydrodistillation par micro-ondes sous pression réduite «Vaccum microwave hydrodistillation (VMHD) » :	19
1.4.4. Extraction sans solvant assisté par micro-ondes « Solvent free Microwave Extraction (SFME) » :	20
1.4.5. Hydrodiffusion assisté par micro-ondes et gravité « Microwave Hydrodiffusion and gravité (MHG) » :	21
1.4.6. Entraînement à la vapeur d'eau assistée par micro-ondes « Microwave Steam Distillation (MSD) »:	22

1.4.7. Vapo-diffusion assistée par micro-ondes « Microwave steam diffusion » :.....	22
1.5. Conclusion :.....	23

Chapitre 2. Rappel sur les phénomènes d'adsorption

2.1. Introduction	25
2.2. Définition de l'adsorption :.....	25
2.3. Types d'adsorption	25
2.3.1. L'adsorption physique.....	25
2.3.2. L'adsorption chimique	26
2.4. Processus d'adsorption :.....	26
2.5. Principaux modèles des isothermes d'adsorption.....	26
2.5.1. Modèle de LANGMUIR :	26
2.5.2. Isotherme de FREUNDLICH :.....	27
2.6. Cinétiques d'adsorption :.....	27
2.6.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier –ordre :.....	27
2.6.2. Modèle de la cinétique du pseudo- second ordre	28
2.6.3. Modèles cinétiques de l'adsorption en mode dynamique ou en lit fixe :.....	29
2.6.3.1. Modèle de Bohart – Adams :	29
2.6.3.2. Modèle de Thomas :.....	29
2.6.3.3. Modèle de Yoon & Nelson :	30
2.6.3.4. Modèle de Clark :.....	30
2.6.3.5. Modèle de Yan :.....	31
2.7. Modélisation de transfert de matière lors de l'extraction des huiles essentielles en se basant sur les phénomènes de surface :.....	32
2.7.1. Modèle sigmoïde :.....	32
2.7.2. Modèle de Milojevci & al :	32

Chapitre 3. Modélisation de l'extraction des huiles essentielles par des phénomènes de surface : Application des courbes de percée (Sigmoïde)

3.1. Introduction :	35
3.2. Modélisation de l'extraction des feuilles de Myrte :	35
3.3. Modélisation de l'extraction de l'huile essentielle de la menthe :	37
3.3.1. Extraction de l'huile essentielle de la menthe poivrée :.....	37
3.3.2. Extraction de l'huile essentielle de la menthe pouliot :	40
3.4. Extraction de l'huile essentielle du Romarin :.....	41

3.4.1.	Extraction de l'huile essentielle du Romarin par entraînement à la vapeur d'eau	41
3.4.2.	Extraction de l'huile essentielle du Romarin par l'hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité :.....	42
3.5.	Extraction de l'huile essentielle de la Lavande :	44
3.5.1.	Extraction de l'huile essentielle de la Lavande par entraînement à la vapeur d'eau	44
3.5.2.	Extraction de l'huile essentielle de la lavande par entraînement à la vapeur d'eau assistée par micro-ondes :	46
3.6.	Extraction de l'huile essentielle du Basilique :	48
3.7.	Extraction de l'huile essentielle des graines de cumin :	49
3.8.	Conclusion :	51
Conclusion générale		53
Bibliographie		55

Liste des tableaux

Tableau 3-1 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'hydrodistillation des feuilles de myrte	36
Tableau 3-2 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes.....	36
Tableau 3-3 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'hydrodistillation de la menthe poivrée	38
Tableau 3-4 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'hydrodistillation assistée par micro-ondes.....	39
Tableau 3-5 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'hydrodistillation de la menthe pouliot.....	40
Tableau 3-6 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle du Romarin	42
Tableau 3-7 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité.....	43
Tableau 3-8 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'entraînement à la vapeur d'eau de Lavande.....	45
Tableau 3-9 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'entraînement à la vapeur d'eau de Lavande.....	46
Tableau 3-10 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'entraînement à la vapeur d'eau assistée par micro-ondes de Lavande	47
Tableau 3-11 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle du Basilique	49
Tableau 3-12 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité de l'huile essentielles des graines de cumin	50

Liste des figures :

Figure 1-1 : Schéma de principe de l'hydrodistillation (4)	15
Figure 1-2 : Schéma de principe de l'entraînement à la vapeur d'eau (5)	16
Figure 1-3 : Schéma de principe de l'hydrodiffusion (5).....	17
Figure 1-4 : Montage de l'expression à froid (5)	17
Figure 1-5 : Schéma de principe de l'hydrodistillation assistée par micro-ondes (5).....	18
Figure 1-6 : Schéma de principe de l'entraînement à l'air comprimé assisté par micro-ondes (4)	19
Figure 1-7 : Schéma de principe de l'hydrodistillation assistée par micro-ondes sous pression réduite (4)	20
Figure 1-8 : Schéma de principe de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes (5)...	20
Figure 1-9 : Schéma de principe de l'hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité (5). 21	
Figure 1-10 : Schéma de principe de l'entraînement à la vapeur d'eau assistée par micro-ondes (5).....	22
Figure 1-11 : Schéma de principe de la vapo-diffusion assistée par micro-ondes (4)	23
Figure 3-1 : Simulation de l'extraction des feuilles de Myrte par hydrodistillation	35
Figure 3-2 : Simulation de l'extraction des feuilles de Myrte par le procédé sans solvant assisté par micro-ondes	36
Figure 3-3 : Simulation de l'extraction de la menthe poivrée par hydrodistillation	38
Figure 3-4 : Simulation de l'extraction de la menthe poivrée par hydrodistillation assistée par micro-ondes	39
Figure 3-5 : Simulation de l'extraction de la menthe poivrée par hydrodistillation	40
Figure 3-6 : Simulation de l'extraction de l'huile essentielle du Romarin par entraînement à la vapeur d'eau	42
Figure 3-7 : Simulation de l'huile essentielle du Romarin par hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité.....	43
Figure 3-8 : Simulation de l'extraction de l'huile essentielle de la lavande par entraînement à la vapeur d'eau	44
Figure 3-9 : Simulation de l'extraction de l'huile essentielle de la lavande par entraînement à la vapeur d'eau	45
Figure 3-10 : Simulation de l'extraction de l'huile essentielle de la lavande par entraînement à la vapeur d'eau assistée par micro-ondes	47
Figure 3-11 : Structure d'une fleur de Lavande (glandes sécrétrices d'HE) observée au microscope électronique avant extraction (5)	48
Figure 3-12 : Structure d'une fleur de Lavande observée au microscope électronique après extraction par EVMO (5)	48
Figure 3-13 : Simulation de l'extraction de l'huile essentielle du Basilique par entraînement à la vapeur d'eau	49
Figure 3-14 : Simulation de l'extraction de l'huile essentielle des graines de cumin par hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité.....	50
Figure 3-15 : structures des graines avant traitement (35)	51

Figure 3-16 : Structure des graines après extraction par Hydrodiffusion assistée par micro-ondes (35).....	51
--	----

Liste des abréviations :

CAMD : L'entraînement à l'air comprimé assisté par micro-ondes

MHG : Hydrodiffusion assisté par micro-ondes et gravité

MSD : Entraînement à la vapeur d'eau assistée par micro-ondes

SFME : Extraction sans solvant assisté par micro-ondes

VMHD : Hydrodistillation par micro-ondes sous pression réduite

Introduction générale

Les huiles essentielles sont utilisées depuis des millénaires à des fins multiples et elles occupent une place privilégiée à travers les civilisations. En effet, elles sont connues pour leurs bienfaits nombreux et variés, du fait qu'elles entrent dans un grand nombre de formulations : pharmaceutiques, cosmétiques, produits d'entretien et alimentaires.

A travers les âges, plusieurs techniques d'extraction ont vu le jour pour produire les huiles essentielles. En effet, des techniques telles que l'entraînement à la vapeur d'eau et l'hydrodistillation sont basées sur le principe de la distillation. Cependant, de nouvelles techniques telles que l'extraction par fluide super-critique et les procédés assistés par micro-ondes ont été développés afin d'augmenter le taux de récupération de l'huile et réduire les durées d'extraction.

Dans le but d'une meilleure compréhension et contrôle de ces procédés, plusieurs modèles avec des succès divers sont proposés et rapportés dans la littérature pour décrire les phénomènes de transfert qui s'y déroulent. La plupart de ces travaux considèrent que l'extraction serait régie par des phénomènes purement diffusionnels, alors que récemment l'équipe de Benyoussef (1) a évoqué le fait que, dans le cas d'une localisation externe de l'huile (poils sécréteurs) ou de la destruction des parois cellulaires engendrée par l'utilisation des micro ondes, il serait plus adéquat de considérer le problème comme un phénomène de surface plutôt qu'un phénomène de diffusion puisque l'huile se trouverait à la surface et toute résistance interne aurait disparue.

Ce travail, composé essentiellement de deux parties, a pour but de vérifier l'hypothèse que lors de l'extraction des huiles essentielles, des phénomènes de surface pourraient intervenir.

La première partie est une synthèse bibliographique sur les différents procédés d'extraction des huiles essentielles : traditionnels et innovants.

La deuxième partie compte deux chapitres: le premier est une synthèse bibliographique sur les phénomènes de surface et les différents modèles rapportés dans la littérature pour décrire les phénomènes d'adsorption. Le deuxième chapitre est consacré à l'adaptation des équations cinétiques de l'adsorption pour modéliser les cinétiques d'extraction des huiles essentielles.

*Chapitre 1. Procédés d'extraction des huiles
essentielles*

1.1.Introduction

Les huiles essentielles occupent une place importante sur le marché de la pharmacie, des produits d'hygiène, de l'industrie cosmétique, de la parfumerie ainsi que de nombreuses branches de l'agroalimentaire. Dans ce chapitre, nous rappelons les différentes techniques d'extraction des huiles essentielles.

1.2.Huiles essentielles

1.2.1. Définition :

Selon AFNOR NF T 75-006, l'huile essentielle est un produit obtenu à partir d'une matière première végétale, soit par entraînement à la vapeur d'eau, soit par des procédés mécaniques à partir de l'épicarpe des Citrus, soit par distillation « sèche ».

Cette huile est composée d'un mélange de substances volatiles obtenues par co-distillation avec la vapeur d'eau. Celle-ci libère des substances renfermées dans les glandes de la plante, à des températures plus basses que leur propre point d'ébullition, grâce à la contribution de la pression partielle de la vapeur d'eau (2).

1.2.2. Critères déterminant la qualité des huiles essentielles :

Jouault (3) a rapporté que les critères définissant la qualité des huiles dépendent de plusieurs facteurs qui sont :

- ✓ Période de récolte.
- ✓ La conservation des huiles essentielles.
- ✓ La partie de la plante considérée pour l'extraction.
- ✓ Le chémotype qui dépend de l'ensoleillement, de la température, de l'humidité, de la nature du sol, ...etc.

1.3. Procédés conventionnels d'extraction :

1.3.1. Hydrodistillation :

L'hydrodistillation (**Figure 1-1**) est une technique très ancienne d'extraction des huiles essentielles. Elle est basée sur le fait que la plupart des composés odorants volatils contenus dans la matrice végétale sont susceptibles d'être entraînés par la vapeur d'eau.

La matière végétale est immergée dans l'eau puis l'ensemble est porté à ébullition, à pression atmosphérique. La chaleur permet l'éclatement des cellules végétales et la libération des molécules odorantes, qui sont entraînées ensuite par la vapeur d'eau vers un système de condensation. A la fin, on obtient un mélange d'eau et d'huile essentielle qui est séparé par décantation du fait que les deux produits ont des densités différentes.

L'inconvénient de cette méthode, c'est que l'extraction se fait dans des conditions agressives vis-à-vis de l'huile essentielle. En effet, cette dernière peut subir des réactions secondaires telles que l'hydrolyse, ce qui influe sur le rendement et la composition chimique de l'extrait.

L'extraction peut s'effectuer avec ou sans recyclage de la phase aqueuse obtenue après décantation, c'est ce qui est appelé le cohobage.

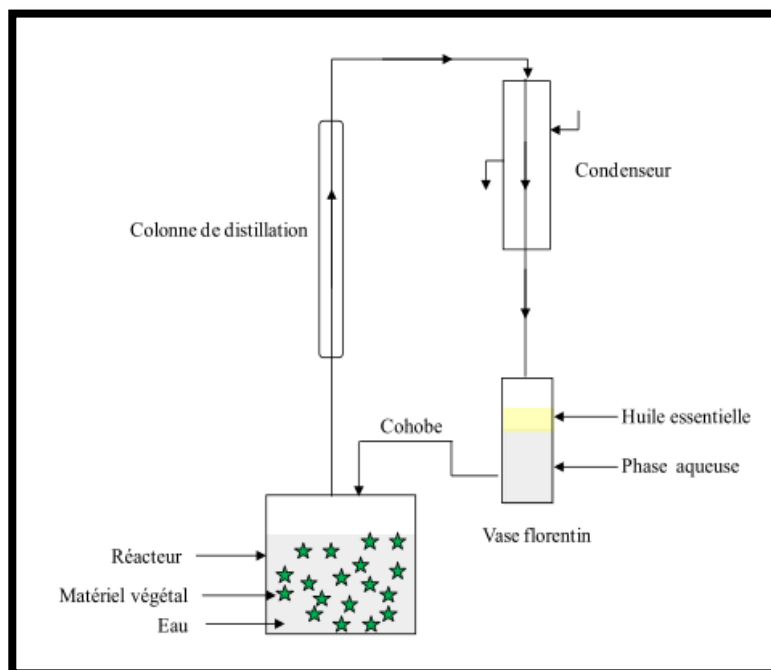


Figure 1-1 : Schéma de principe de l'hydrodistillation (4)

1.3.2. Entraînement à la vapeur d'eau :

Comme pour l'hydrodistillation, l'entraînement à la vapeur d'eau (**Figure 1-2**) est une technique d'extraction très ancienne basée sur le fait que la plupart des composés odorants volatils contenus dans la matrice végétale sont susceptibles d'être entraînés par la vapeur d'eau.

La vapeur d'eau fournie par une chaudière traverse la matière végétale située au dessus d'une grille en flux ascendant et entraîne l'huile essentielle. Après condensation, l'huile est séparée de la phase aqueuse par décantation.

Contrairement à l'hydrodistillation, l'entraînement à la vapeur d'eau présente l'avantage de ne pas mettre en contact le végétal et l'eau bouillante ce qui se traduit par une amélioration qualitative mais aussi quantitative de l'huile essentielle obtenue.

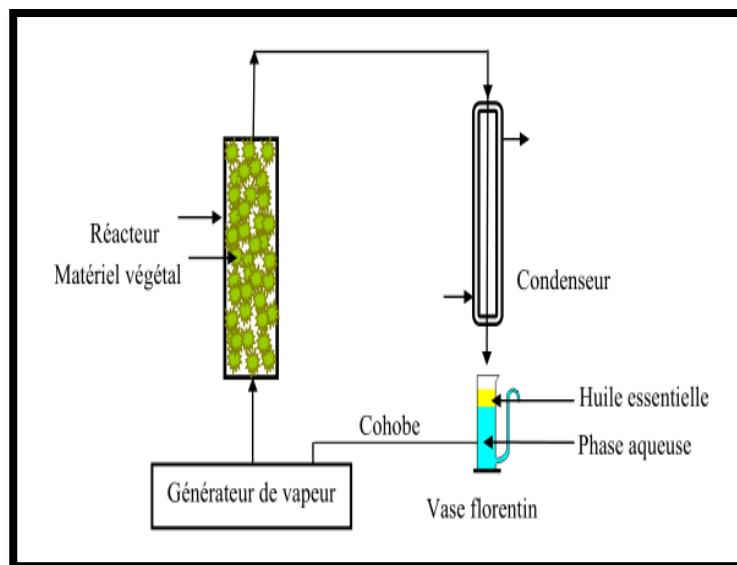


Figure 1-2 : Schéma de principe de l'entraînement à la vapeur d'eau (5)

1.3.3. Hydrodiffusion :

L'hydrodiffusion (**Figure 1-3**) est une variante de l'entraînement à la vapeur d'eau, sauf que pour l'hydrodiffusion, la vapeur produite traverse le lit de matière végétale selon un flux descendant.

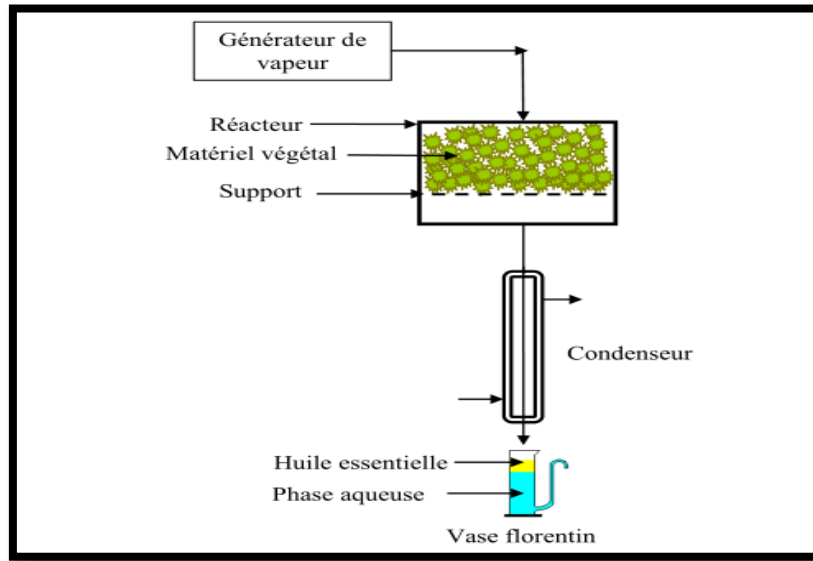


Figure 1-3 : Schéma de principe de l'hydrodiffusion (5)

1.3.4. L'expression à froid :

L'expression à froid (Figure 1-4) est une extraction sans chauffage réservée aux agrumes. Le principe de ce procédé mécanique est fondé sur la rupture des péricarpes riches en huiles essentielles. L'huile essentielle ainsi libérée est entraînée par un courant d'eau. Une émulsion constituée d'eau et d'essence se forme. L'essence est alors isolée par décantation (6).

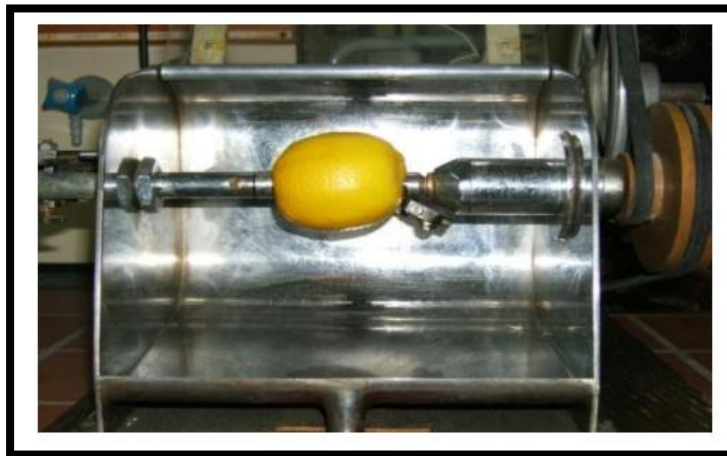


Figure 1-4 : Montage de l'expression à froid (5)

1.4. Les procédés d'extraction des huiles essentielles assistés par micro-ondes :

1.4.1. Hydrodistillation assistée par micro-ondes :

Ce procédé innovant, développé en 2004 par Stashenko et ses collaborateurs (7), utilise comme source de chaleur un four à micro ondes. La technique consiste à placer, dans l'enceinte du four micro-ondes, le ballon contenant l'eau et la matière végétale. Les vapeurs, produites à la sortie du four, sont condensées et l'huile est séparée de la phase aqueuse par décantation (**Figure 1-5**).

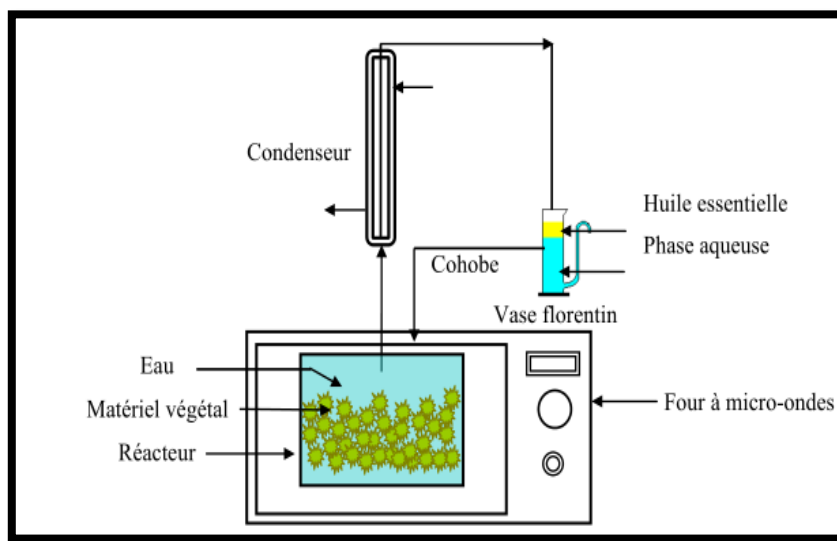


Figure 1-5 : Schéma de principe de l'hydrodistillation assistée par micro-ondes (5)

1.4.2. Entraînement à l'air comprimé assisté par micro-ondes :

L'entraînement à l'air comprimé assisté par micro-ondes (CAMD) (**Figure I-6**) a été proposé en 1989 par l'équipe de Craveiro (8) comme étant la première technique d'extraction des huiles essentielles assistée par micro-ondes.

Le système CAMD se compose de trois parties : un compresseur envoyant de l'air dans le récipient où se trouve la matière végétale, un four à micro-ondes et un système de réfrigération.

Cette technique repose sur le même principe de l'entraînement à la vapeur d'eau, sauf qu'au lieu d'utiliser la vapeur d'eau, l'air comprimé est utilisé pour extraire les huiles essentielles. Cette technique consiste à injecter en continu de l'air comprimé dans l'extracteur où est placée la matière qui est chauffée par micro ondes. La phase gazeuse est envoyée vers un vase de récupération plongé dans un système de réfrigération qui est situé à l'extérieur du four à micro-ondes ce qui assure la condensation des vapeurs et la séparation des phases aqueuse et huileuse par décantation.

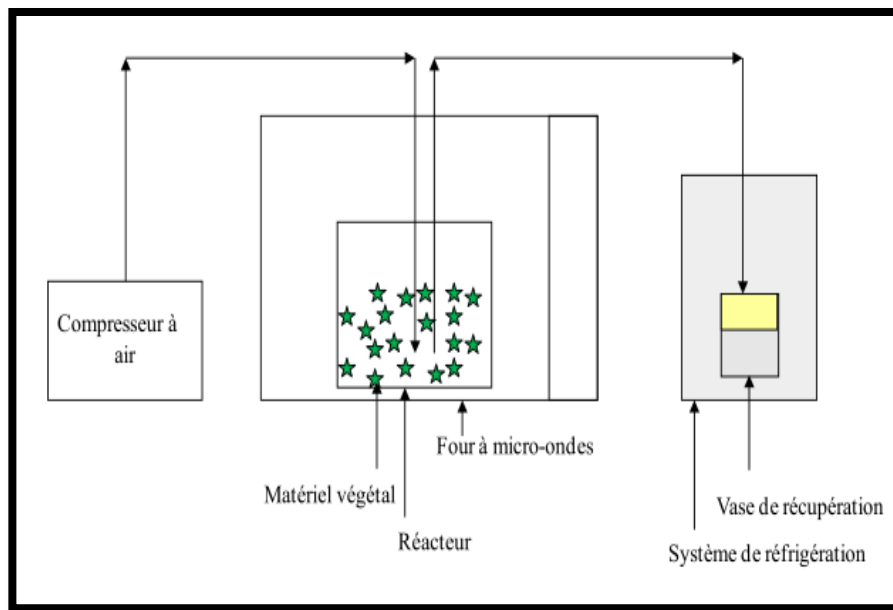


Figure 1-6 : Schéma de principe de l'entraînement à l'air comprimé assisté par micro-ondes (4)

1.4.3. Hydrodistillation par micro-ondes sous pression réduite «Vaccum microwave hydrodistillation (VMHD)» :

Le procédé VMHD a été élaboré et breveté, en 1994, par la société Archimex(9). Ce procédé est basé sur l'utilisation conjointe des micro-ondes et d'une pression réduite.

Le système VMHD est constitué principalement d'un réacteur double enveloppe équipé d'un agitateur, muni d'un générateur micro-ondes, d'un condenseur et d'un système de régulation de la pression à l'intérieur du réacteur ainsi que de la température de la double enveloppe (**Figure 1-7**).

Ce procédé d'extraction s'effectue en deux étapes : le matériel végétal à traiter, frais ou sec (auquel on lui rajoute une quantité d'eau requise), est chauffé durant un temps t_1 à l'aide des micro-ondes, puis durant un temps t_2 un vide d'environ 100 à 200 mbar se fait.

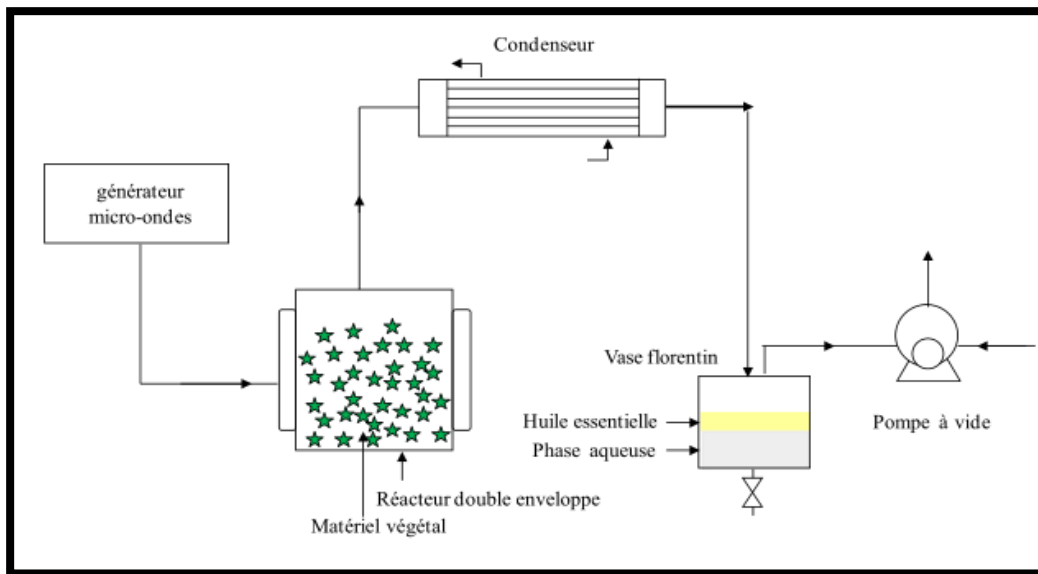


Figure 1-7 : Schéma de principe de l'hydrodistillation assistée par micro-ondes sous pression réduite (4)

1.4.4. Extraction sans solvant assisté par micro-ondes « Solvent free Microwave Extraction (SFME) » :

L'extraction sans solvant assistée par micro-ondes (SFME) (**Figure 1-8**) a été développée et brevetée, en 2004, par Chemat et ses collaborateurs (10).

Le SFME est l'une des techniques les plus récentes pour l'extraction des huiles essentielles assistée par micro-ondes, sans solvant et sans eau à pression atmosphérique.

Le procédé décrit une distillation sèche assistée par micro-ondes qui consiste à placer le matériel végétal frais dans un réacteur micro-ondes sans ajouter ni eau ni solvant.

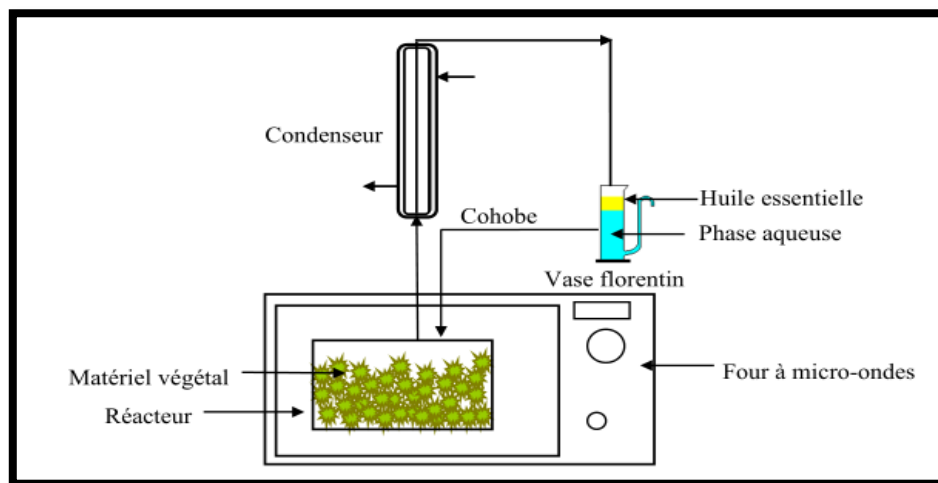


Figure 1-8 : Schéma de principe de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes (5)

Le chauffage de l'eau de constitution de la matrice végétale permet la rupture des glandes contenant l'huile essentielle. Cette étape libère l'huile essentielle qui est ensuite entraînée par la vapeur d'eau produite à partir de l'eau contenue dans la matière végétale. Un système de refroidissement à l'extérieur du four micro-ondes permet la condensation du mélange eau-huile essentielle.

1.4.5. Hydrodiffusion assisté par micro-ondes et gravité « Microwave Hydrodiffusion and gravité (MHG) » :

L'hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité (MHG) a été brevetée par Chemat et ses collaborateurs en 2008 (11). Ce procédé a été conçu pour l'extraction des huiles essentielles de différentes matrices végétales par hydrodiffusion par un rayonnement micro-ondes sous pression atmosphérique.

Cette technique consiste à placer le matériel végétal dans un réacteur à l'intérieur du four à micro-ondes, sans ajouter ni eau ni solvant organique. Les micro-ondes provoquent un échauffement de l'eau contenue dans la matière végétale ce qui permet la destruction des cellules contenant l'huile essentielle (**Figure 1-9**).

Les huiles essentielles ainsi que l'eau interne du matériel végétal sont libérées et transférées de l'intérieur de la plante vers l'extérieur. Il s'agit du phénomène d'hydrodiffusion. Un système de refroidissement à l'extérieur du four micro-ondes permet la condensation du distillat.

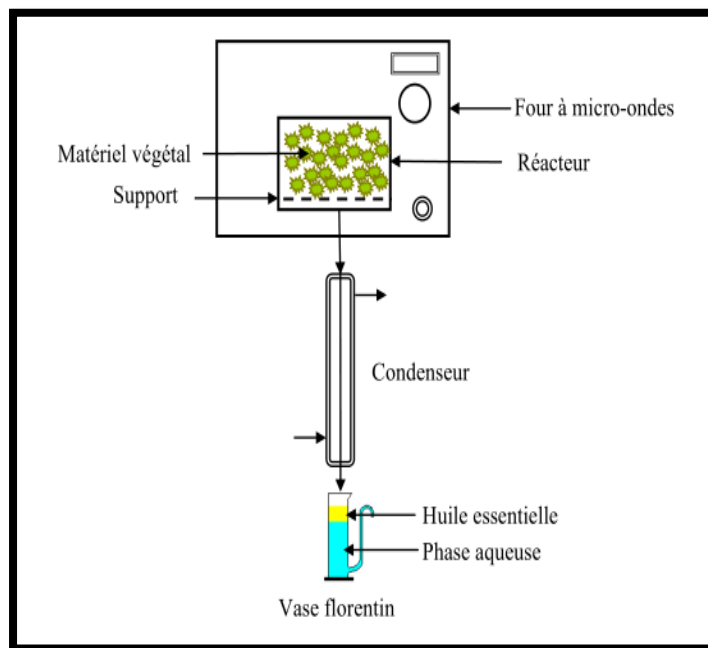


Figure 1-9 : Schéma de principe de l'hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité (5)

1.4.6. Entraînement à la vapeur d'eau assistée par micro-ondes « Microwave Steam Distillation (MSD) » :

L'entraînement à la vapeur assisté par micro-ondes (MSD) a été développé par Sahraoui et ses collaborateurs en 2008 (12). Le procédé repose sur le principe de l'entraînement à la vapeur d'eau classique dans lequel le réacteur d'extraction est placé dans un four micro-ondes.

Le système de réfrigération ainsi que le montage prévu pour la récupération de l'huile essentielle sont placés à l'extérieur du four micro-ondes (**Figure 1-10**).

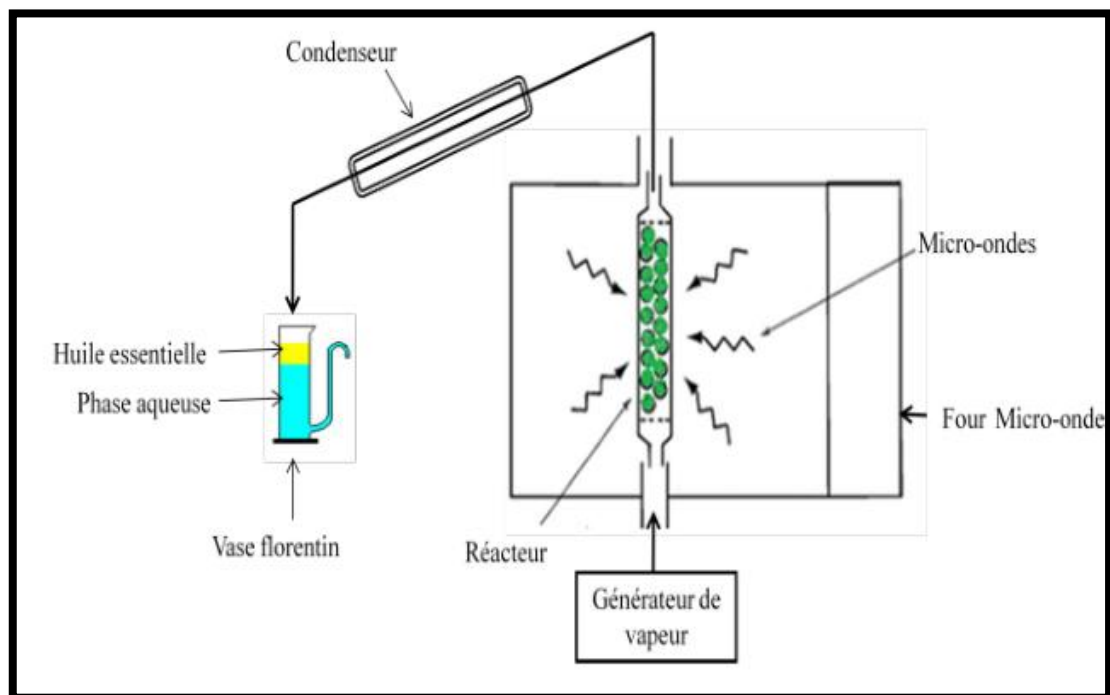


Figure 1-10 : Schéma de principe de l'entraînement à la vapeur d'eau assistée par micro-ondes (5)

1.4.7. Vapo-diffusion assistée par micro-ondes « Microwave steam diffusion » :

Le procédé d'extraction par vapo-diffusion assisté par micro-ondes (MSDf) a été conçu par Farhat et ses collaborateurs (13).

Le procédé consiste à placer le matériel végétal dans un réacteur à l'intérieur d'un four à micro-ondes et un flux de vapeur fournie traverse la matière végétale solide d'en haut vers le bas (**Figure I-11**).

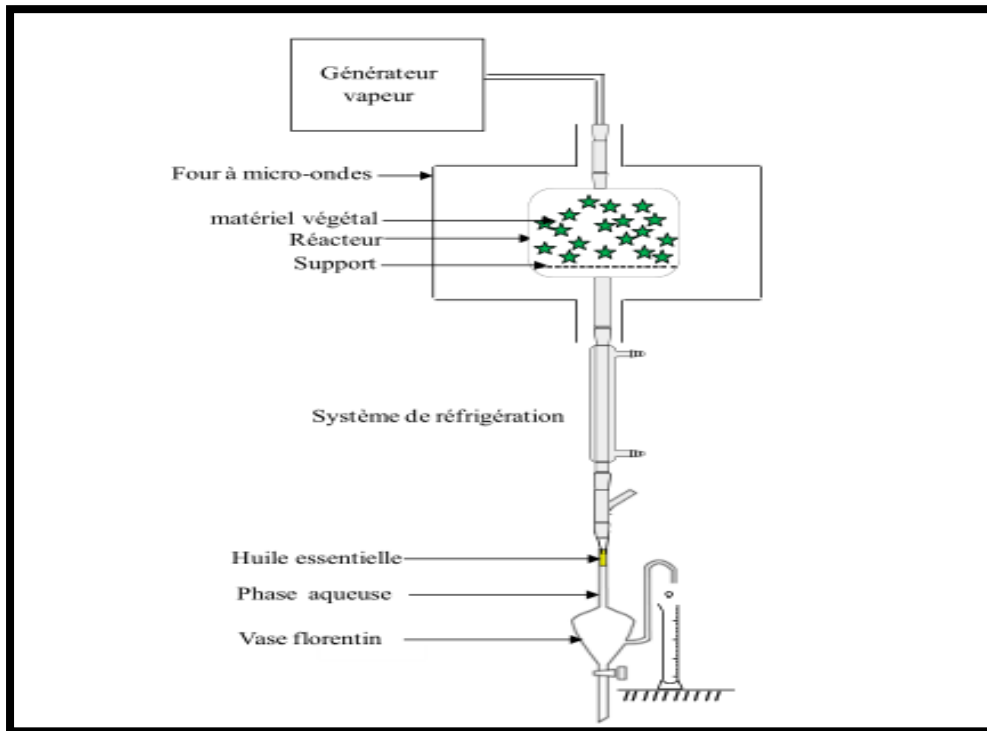


Figure 1-11 : Schéma de principe de la vapo-diffusion assistée par micro-ondes (4)

1.5.Conclusion :

L'extraction des huiles essentielles par les procédés classiques présente des avantages et des inconvénients. Parmi ces avantages, nous pouvons citer la simplicité d'utilisation. Cependant, la consommation de grandes quantités d'eau est considérée comme un inconvénient majeur pour ces procédés. De plus, la qualité des huiles essentielles récupérées est parfois altérée en raison des durées de traitement parfois trop longues.

L'extraction des huiles essentielles par des procédés innovants, basés sur l'utilisation des microondes, permet la réduction du temps d'extraction et l'amélioration de la qualité des huiles essentielles récupérées et la réduction de la consommation énergétique.

Chapitre 2. Rappel sur les phénomènes d'adsorption

2.1.Introduction

Jusqu'à présent, la plupart des travaux sur l'extraction des huiles essentielles considère que l'extraction serait régie par un phénomène de diffusion. Cependant, les récents travaux de l'équipe de Benyoussef (1), ainsi que notre analyse de près de 200 cinétiques d'extraction montrent en effet, qu'au moins une partie de l'huile essentielle serait régie par un phénomène de surface et que l'extraction peut être assimilée à une adsorption sur lit fixe.

Dans ce chapitre, un rappel sur l'adsorption et les différents modèles proposés dans la littérature concernant l'adsorption en lit fixe seront présentés ainsi que les différents travaux sur l'extraction des huiles essentielles se basant sur des phénomènes de surface.

2.2. Définition de l'adsorption :

L'adsorption, parfois appelée sorption, est un phénomène physico-chimique qui correspond à la fixation des molécules d'une phase fluide sur la surface du solide, la désorption correspond au phénomène inverse (14).

Le terme « adsorption » a été proposé par Kayser au début du 20^{ème} siècle pour désigner une absorption qui ne se fait qu'en surface du solide, sans pénétration (15).

L'adsorption peut être définie aussi comme étant un phénomène qui consiste en l'extraction d'une substance d'une phase et de son accumulation à la surface d'une autre phase.

2.3.Types d'adsorption

Selon les forces d'interaction entre les molécules de l'adsorbât et de l'adsorbant, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

2.3.1. L'adsorption physique

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mole. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques de type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas d'altération chimique des molécules adsorbées (16).

2.3.2. L'adsorption chimique

L'adsorption chimique se produit à des températures plus élevées que celles de la physisorption. Les interactions entre les molécules du fluide et la surface du solide sont dues à la formation d'une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques.

La chimisorption a lieu sur certains groupes fonctionnels ou sites particuliers à la surface du substrat. Les énergies mises en jeu sont généralement comprises entre 20 et 100 kcal/mole. La chimisorption est généralement irréversible et produit une modification des molécules adsorbées (17).

2.4.Processus d'adsorption :

Le processus d'adsorption se traduit selon une succession d'étapes qui déterminent la vitesse globale du processus :

- ✓ Transport au sein de la phase fluide jusqu'au voisinage immédiat de la surface externe de l'adsorbant. Ce transfert résulte d'un processus de diffusion externe.
- ✓ Transfert de l'extérieur de la particule à l'intérieur des pores.
- ✓ L'adsorption proprement dite, c'est à dire la fixation à la surface de l'adsorbant.
- ✓ Son transfert sur la surface elle-même, en phase adsorbée, des régions de concentration élevée vers les régions de faible concentration. Ce processus est une migration en surface qui peut être considérée comme une diffusion interne dans le solide.

2.5.Principaux modèles des isothermes d'adsorption**2.5.1. Modèle de LANGMUIR :**

Moyennant les hypothèses suivantes :

- ✓ Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant.
- ✓ Tous les sites sont identiques.
- ✓ Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, donc l'adsorption s'effectue suivant une couche mono-moléculaire.
- ✓ L'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface.

LANGMUIR (18) a pu exprimer, pour une température donnée, la quantité adsorbée Q_e qui est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation:

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{II.1})$$

Où :

Q_e est la quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g),

Q_m est la quantité maximum d'adsorbat fixée par gramme d'adsorbant (mg/g),

k_L est la constante de Langmuir relative à l'énergie d'adsorption (mg/l)⁻¹,

C_e est la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L).

2.5.2. Isotherme de FREUNDLICH :

Dans de nombreux cas, l'isotherme d'adsorption peut être représentée d'une manière satisfaisante par l'équation la plus ancienne et qui a été proposée par FREUNDLICH (19).

$$Q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (\text{II.2})$$

Où :

Q_e est la quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g),

C_e est la concentration d'adsorption à l'équilibre (mg/L),

k_F et n sont les constantes de Freundlich caractéristiques d'un adsorbant donné pour un soluté donné.

2.6. Cinétiques d'adsorption :

2.6.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier –ordre :

Ce modèle suppose que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e et la quantité Q_t adsorbée à un instant t et que

l'adsorption est réversible (20) .La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergren (21) .La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{\delta Q_t}{\delta t} = K_1(Q_e - Q_t) \quad (\text{II.3})$$

$$Q(t) = Q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (\text{II.4})$$

Avec :

Q(t) : quantité de l'adsorbat à un instant t(mg/g).

Q_e : Quantité d'adsorbât à l'équilibre (mg/g).

K₁ : Constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min⁻¹).

2.6.2. Modèle de la cinétique du pseudo- second ordre

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant (22) .Le modèle du pseudo-second ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible(23) , La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{II.5})$$

$$Q(t) = \frac{K_2 * Q_e^2 * t}{1 + K_2 * Q_e * t} \quad (\text{II.6})$$

Avec :

Q(t) : quantité de l'adsorbat à un instant t (mg/g) .

k₂ : Constante de vitesse d'adsorption du pseudo-second ordre (g. mol⁻¹ .min⁻¹).

Q_e : Quantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).

2.6.3. Modèles cinétiques de l'adsorption en mode dynamique ou en lit fixe :

Le lit fixe d'adsorbant d'une certaine hauteur est traversé par un courant d'adsorbat en continu avec un débit connu; au cours de son passage, le soluté est retenu progressivement par l'adsorbant. L'adsorption en lit fixe est généralement décrite par une courbe dite « courbe de percée », plusieurs modèles, ont été proposés avec divers succès pour décrire le phénomène d'adsorption en lit fixe.

L'application de chacun des ces modèles nécessite la connaissance des conditions d'application de chacun d'eux.

2.6.3.1. Modèle de Bohart – Adams :

Bohart et Adams (24) ont proposé un modèle pour décrire la partie initiale de la courbe de percée. Il a été établi pour l'adsorption de la chlorure sur le charbon.

Son équation peut être décrite comme suit :

$$\frac{C_e}{C_0} = \exp \left((k_{BA} * C_0 * t) - \left(\frac{k_{BA} * N_0 * Z}{v} \right) \right) \quad (\text{II.7})$$

Avec :

k_{BA} : constante cinétique d'adsorption adsorbat-adsorbant ($\text{m}^3 \text{Kg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

C_e : concentration du soluté à l'équilibre (Kg m^{-3})

C_0 : concentration initiale en soluté en solution (Kg m^{-3})

v : vitesse de migration ($\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$)

Z : hauteur du lit (m)

N_0 : capacité volumétrique d'adsorption maximale (kg m^{-3})

2.6.3.2. Modèle de Thomas :

Le modèle de Thomas (25) est le modèle le plus répandu pour décrire la courbe de percée, il est utilisé dans le cas où la sorption n'est pas limitée par la réaction chimique mais commandée par le transfert de masse à l'interface. Son équation peut être décrite comme suit :

$$\frac{C_e}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{th}q_0m}{Q} - k_{th}C_0t\right)} \quad (\text{II.8})$$

Avec :

C_e : concentration du soluté à l'équilibre (Kg m⁻³)

C_0 : concentration initiale en soluté en solution (Kg m⁻³)

K_{TH} : constante de Thomas (m³ kg⁻¹ s⁻¹)

q_0 : capacité maximale d'adsorption (Kg Kg⁻¹)

Q : Débit d'écoulement de la solution (mL min⁻¹)

M : masse de l'adsorbat (g)

2.6.3.3. *Modèle de Yoon & Nelson :*

Le modèle de Yoon & Nelson (26) est relativement simple, il est développé en particulier pour l'adsorption des vapeurs ou des gaz sur charbon actif, le modèle est représenté par l'équation :

$$\frac{C_0}{C_e} = \frac{1}{1 + \exp(K_{YN}(t_{50} - t))} \quad (\text{II.9})$$

Avec :

C_e : concentration du soluté à l'équilibre (Kg m⁻³)

C_0 : concentration initiale en soluté en solution (Kg m⁻³)

K_{YN} : constante de Yoon et Nelson (s⁻¹)

T_{50} : temps nécessaire pour que 50 % du soluté soit adsorbé (min)

2.6.3.4. *Modèle de Clark :*

Clark (27) a défini une nouvelle simulation de la courbe de percée, le modèle est basé, comme le modèle de Thomas, sur le concept de transfert de matière ainsi que la relation de Freundlich.

$$\left(\frac{C_e}{C_0}\right)^{1-n} - 1 = A \exp(-r * t) \quad (\text{II.10})$$

$$\text{Avec : } A = \exp\left(\frac{K_c * N_0 * Z}{v}\right) \text{ et } r = K_c * C_0 \quad (\text{II.11})$$

Avec :

C_e : concentration du soluté à l'équilibre (Kg m⁻³)

C_0 : concentration initiale en soluté en solution (Kg m⁻³)

K_c : constante de Clark

n : constante de FREUNDLICH

v : vitesse de migration (m .min⁻¹)

Z : hauteur du lit (m)

N_0 : capacité volumétrique d'adsorption maximale (kg m⁻³)

2.6.3.5. *Modèle de Yan :*

Yan et ses collaborateurs ont (28) ont proposé un modèle empirique pour décrire le phénomène d'adsorption dans les colonnes, son équation peut être décrite comme suit :

$$\frac{C_e}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{V}{b}\right)^a} + \varepsilon \quad (\text{II.12})$$

Avec :

C_e : concentration du soluté à l'équilibre (Kg m⁻³)

C_0 : concentration initiale en soluté en solution (Kg m⁻³)

a, b paramètres du modèle

V : Débit volumique(m³/s)

ε : erreur aléatoire

2.7. Modélisation de transfert de matière lors de l'extraction des huiles essentielles en se basant sur les phénomènes de surface :

De récents travaux sur l'extraction des huiles essentielles (1,29) ont montré que les cinétiques d'extraction présentent des allures différentes de celles du premier ordre mais plutôt proches de celles des sigmoïdes.

2.7.1. Modèle sigmoïde :

L'équipe de Benyoussef (1) a développé un modèle pour décrire les cinétiques d'extraction dans le cas de la vapodiffusion assistée par micro-ondes en supposant qu'il s'agisse d'une désorption sur lit fixe. En effet, ils ont constaté que certaines courbes obtenues pour l'extraction des huiles essentielles assistée par micro-ondes montrent des allures différentes de celle d'une cinétique du 1^{er} ordre, mais plutôt proche d'une sigmoïde, ainsi, le modèle proposé suppose que les phénomènes d'extraction sur des lits fixes peuvent être assimilés à des processus de désorption en lit fixe. Cela est expliqué par le fait, qu'après chauffage par microondes, la majorité des cellules s'éclatent et l'huile libérée se déposerait à la surface des particules.

Dans ce cas, l'extraction est considérée comme un processus de désorption de l'huile du solide vers la vapeur d'eau, pour cela l'étape limitant le processus serait l'adsorption au lieu de la diffusion.

L'expression du modèle est

$$y(t) = \frac{Y_{\infty}}{1+e^{(c(d-t))}} \quad (\text{II.13})$$

2.7.2. Modèle de Milojevci & al :

Milojevic et ses collaborateurs (30) ont proposé un modèle, qu'ils ont appliqué à certaines plantes dont les cinétiques d'extraction suivent une allure sigmoïde. Ce modèle est basé sur la courbe sigmoïde de Boltzmann :

$$\frac{q}{q_{\infty}} = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\left(\frac{t-t_0}{T_1}\right)}} + A_2 \quad (\text{II.14})$$

A_1 et A_2 représentent les valeurs asymptotiques, et $A_1=0$ pour $t=0$ et $A_2 \rightarrow 1$ quand $t \rightarrow 0$

L'équation devient :

$$\frac{q}{q_{\infty}} = 1 - \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{t-t_0}{T_0}\right)}} \quad (\text{II.15})$$

Avec :

t_0 : Temps pour lequel le rendement est à 50%.

T_0 : Constante de temps qui représente l'inclinaison de la courbe.

***Chapitre 3. Modélisation de l'extraction des huiles
essentielles par des phénomènes de surface :
Application des courbes de percée (Sigmoides)***

Chapitre 3 Modélisation de l'extraction des huiles essentielles par des phénomènes de surface : Application des courbes de percée(Sigmoïde)

3.1.Introduction :

Dans ce chapitre, nous avons tenté de modéliser différentes cinétiques d'extraction des huiles essentielles par les deux modèles proposés par l'équipe de Benyoussef (1) et par Milojevic et ses collaborateurs (29), de comparer entre les deux modèles et d'étudier l'influence de la nature du substrat végétal sur le comportement et les paramètres du modèle.

3.2.Modélisation de l'extraction des feuilles de Myrte :

Berka-Zougali et ses collaborateurs (30) ont étudié l'extraction de l'huile essentielle des feuilles de myrte par deux procédés d'extraction. Le premier est un procédé traditionnel qui est l'hydrodistillation. Le second est l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes.

Nous avons simulé les deux extractions par les deux modèles considérés. Les points expérimentaux et les résultats de la simulation pour le procédé classique sont représentés sur la figure suivante (**Figure 3-1**):

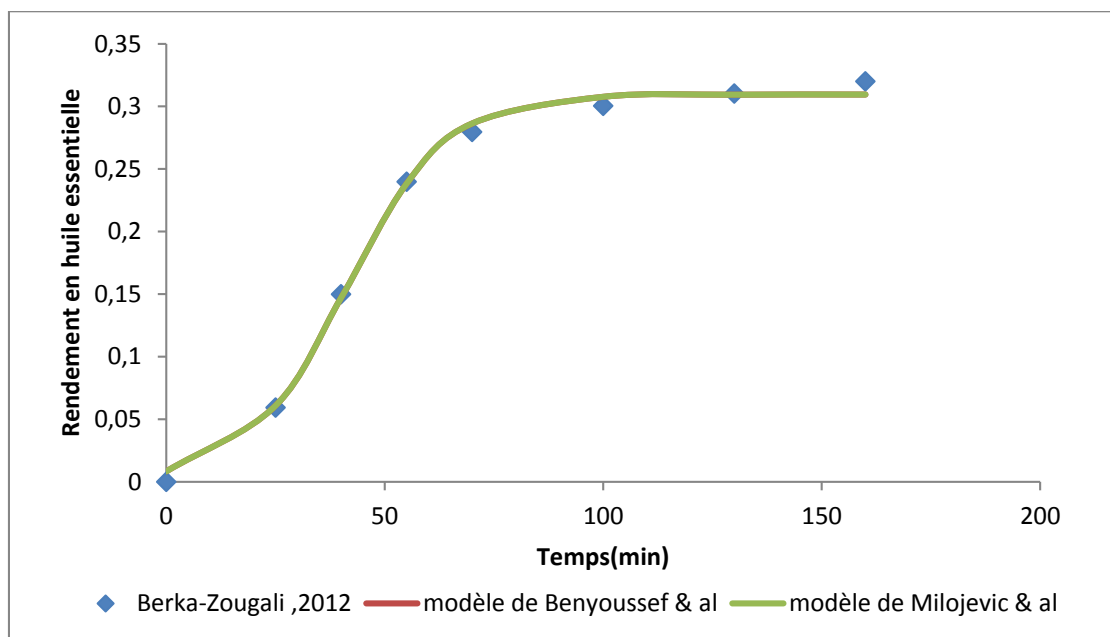


Figure 3-1 : Simulation de l'extraction des feuilles de Myrte par hydrodistillation

Chapitre 3 Modélisation de l'extraction des huiles essentielles par des phénomènes de surface : Application des courbes de percée(Sigmoïde)

Tableau 3-1 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'hydrodistillation des feuilles de myrte

Modèle de Benyoussef	y_{∞}	$d(min)$	c	R^2
	0.3095	41.14	0.08717	0.9973
Modèle de Milojevic	y_{∞}	t_0	T_0	R^2
	0.3095	41.14	11.47	0.9973

Les points expérimentaux et les résultats de la simulation pour le procédé assisté par micro-ondes sont représentés sur la figure suivante (**Figure 3-2**) :

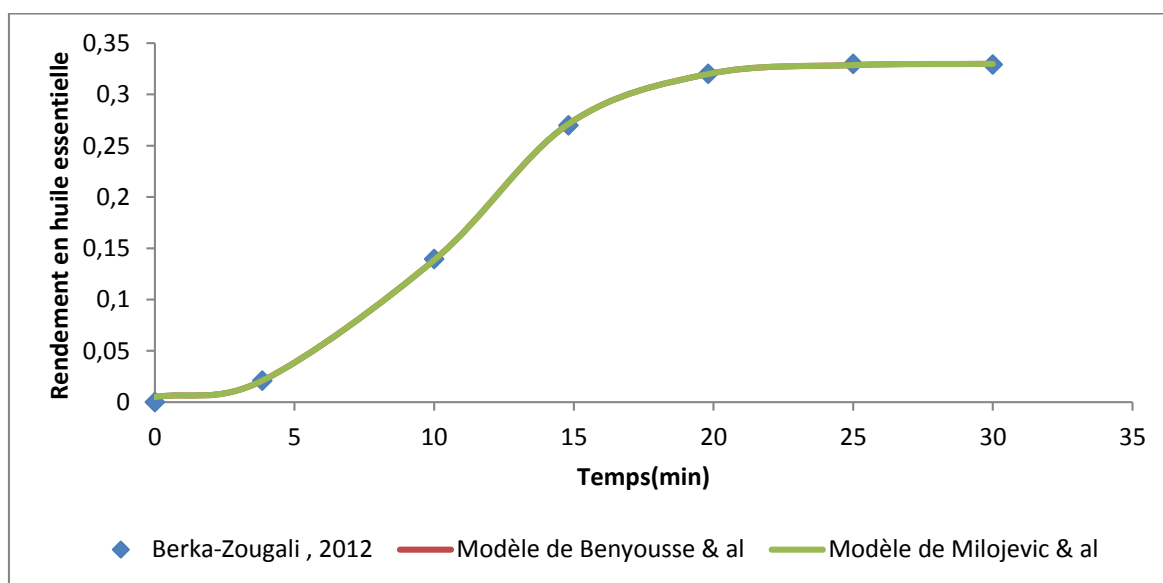


Figure 3-2 : Simulation de l'extraction des feuilles de Myrte par le procédé sans solvant assisté par micro-ondes

Tableau 3-2 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes

Modèle de Benyoussef	y_{∞}	$d(min)$	c	R^2
	0.33	10.84	0.3849	0.9998
Modèle de Milojevic	y_{∞}	$t_0(min)$	T_0	R^2
	0.33	10.84	2.598	0.9998

Chapitre 3 Modélisation de l'extraction des huiles essentielles par des phénomènes de surface : Application des courbes de percée(Sigmoïde)

Les résultats de la simulation montrent que les deux modèles donnent les mêmes résultats pour l'extraction des feuilles de Myrte. En effet, il se trouve que le paramètre d du modèle de l'équipe de Benyoussef (1) est le même que le paramètre t_0 du modèle de Milojevic et ses collaborateurs(29) qui représente le temps pour lequel, le rendement est de 50%, tandis que le paramètre c est l'inverse du paramètre T_0 qui est une constante de temps qui représente l'inclination de la courbe.

Les résultats de la simulation montrent que le modèle sigmoïde (Courbe de percée) simule parfaitement les cinétiques d'extraction des deux procédés classique et micro-ondes. Ce qui nous laisse supposer que la majorité de l'huile essentielle se trouverait près de la surface et que son extraction serait régie par un phénomène de surface et non pas de diffusion.

Nous remarquons que le temps d'extraction obtenu par le procédé assisté par micro-ondes est très inférieur à celui obtenu par le procédé classique, ce qui nous laisse supposer que les procédés assistés par micro-ondes accélèrent les phénomènes de surface, du fait qu'ils induisent des effets destructeurs sur les éléments cellulaires qui contiennent l'huile essentielle. En effet, l'augmentation brutale de la température, à l'intérieur des cellules, engendre une pression interne qui fait exploser les poches d'huiles essentielles ayant pour conséquence le largage de l'huile essentielle à la surface des particules du solide qui se trouverait alors plus accessible à la vapeur d'eau et se déplacerait vers elle par désorption.

3.3.Modélisation de l'extraction de l'huile essentielle de la menthe :

L'extraction de deux types de Menthe a été réalisée par deux auteurs. Gahavian (31) et ses collaborateurs ont effectué l'extraction de l'huile essentielle de la Menthe poivrée tandis que l'équipe d'Abert Vian (32) a effectué l'extraction de l'huile essentielle de la Menthe Pouliot.

3.3.1. Extraction de l'huile essentielle de la menthe poivrée :

Gavahian et ses collaborateurs (31) ont étudié l'extraction de l'huile essentielle de la menthe poivrée par deux procédés : l'hydrodistillation classique et hydrodistillation assistée par micro-ondes. L'extraction a été réalisée sur 30 grammes de matière végétale dans 0.5L d'eau pendant 2heures.

Nous avons simulé les deux extractions par les deux modèles considérés. Les points expérimentaux et les résultats de la simulation pour le procédé classique sont représentés sur la figure suivante (**Figure 3-3**) :

Chapitre 3 Modélisation de l'extraction des huiles essentielles par des phénomènes de surface : Application des courbes de percée(Sigmoïde)

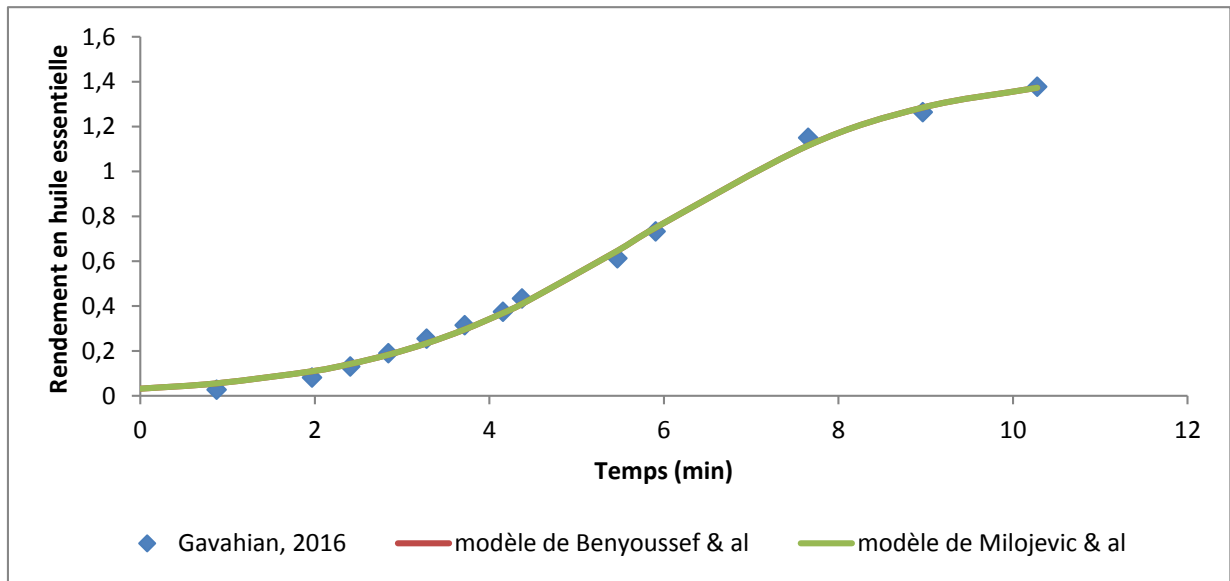


Figure 3-3 : Simulation de l'extraction de la menthe poivrée par hydrodistillation

Les valeurs des paramètres des modèles sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 3-3 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'hydrodistillation de la menthe poivrée

Modèle de Benyoussef	y_{∞}	$d(min)$	c	R^2
	1.446	5.793	0.6542	0.9976
Modèle de Milojevic	y_{∞}	$t_0(min)$	T_0	R^2
	1.446	5.793	1.529	0.9976

Les points expérimentaux et les résultats de la simulation pour le procédé assisté par micro-ondes sont représentés sur la figure suivante (**Figure 3-4**)

Chapitre 3 Modélisation de l'extraction des huiles essentielles par des phénomènes de surface : Application des courbes de percée(Sigmoïde)

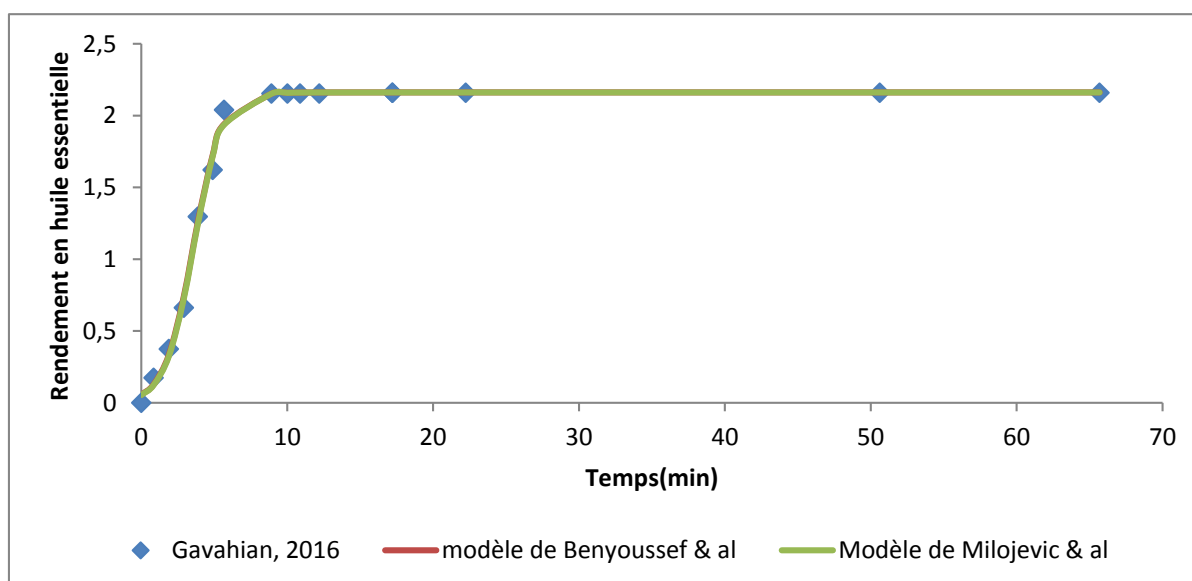


Figure 3-4 : Simulation de l'extraction de la menthe poivrée par hydrodistillation assistée par micro-ondes

Les valeurs des paramètres des modèles sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 3-4 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'hydrodistillation assistée par micro-ondes

Modèle de Benyoussef	y_{∞}	$d(min)$	c	R^2
	2.162	3.574	1.026	0.9965
Modèle de Milojevic	y_{∞}	$t_0(min)$	T_0	R^2
	2.162	3.574	0.9743	0.9965

Les deux modèles considérés simulent parfaitement les cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de la Menthe Poivrée ce qui nous laisse supposer que l'extraction de la Menthe Poivrée par les deux procédés, classique et celui assisté par micro-ondes, serait régie par un phénomène de surface. Ce résultat est en adéquation avec la structure exogène de la plante ce qui fait que l'huile essentielle se trouverait près de la surface des particules solides et se déplacerait vers la phase fluide par désorption.

Chapitre 3 Modélisation de l'extraction des huiles essentielles par des phénomènes de surface : Application des courbes de percée(Sigmoïde)

3.3.2. Extraction de l'huile essentielle de la menthe pouliot :

Abert Vian et ses collaborateurs (32) ont étudié la cinétique d'extraction par hydrodistillation de l'huile essentielle de la menthe pouliot. L'extraction a été réalisée sur 500 g de matière végétale ayant un taux d'humidité de 82.3%.

Les points expérimentaux et les résultats de la simulation pour le procédé classique sont représentés sur la figure suivante (Figure 3-5) :

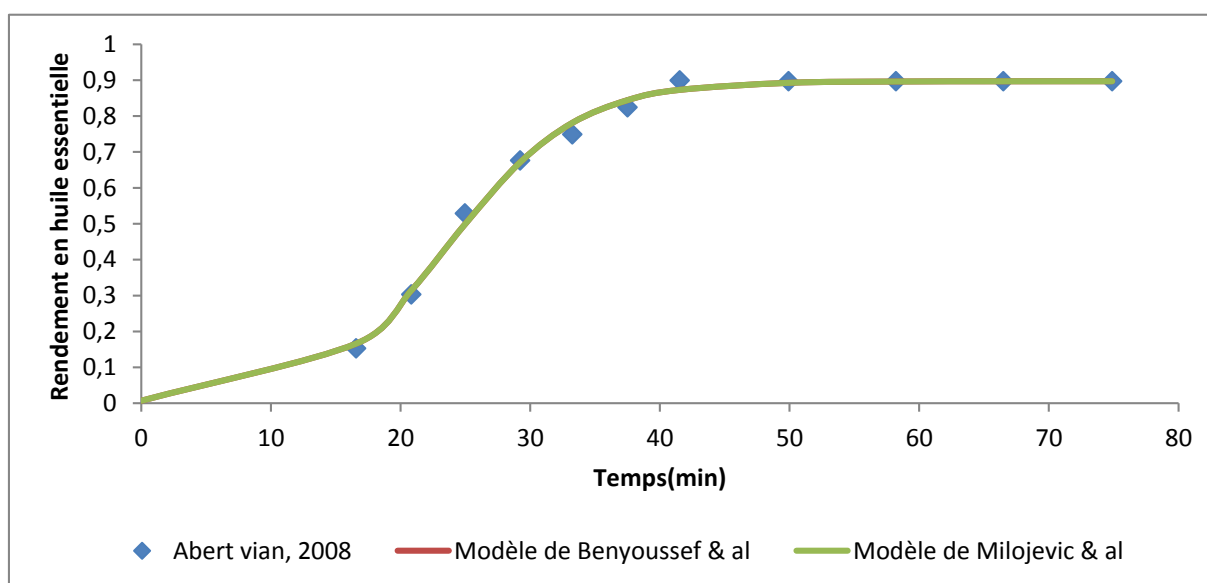


Figure 3-5 : Simulation de l'extraction de la menthe poivrée par hydrodistillation

Les valeurs des paramètres des modèles sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 3-5 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'hydrodistillation de la menthe pouliot

Modèle de Benyoussef	y_{∞}	$d(\text{min})$	c	R^2
	0.8971	23.86	0.2033	0.9952
Modèle de Milojevic	y_{∞}	$t_0(\text{min})$	T_0	R^2
	0.8971	23.86	4.919	0.9952

Chapitre 3 Modélisation de l'extraction des huiles essentielles par des phénomènes de surface : Application des courbes de percée(Sigmoïde)

Les résultats de la simulation montrent que l'extraction de la Menthe Pouliot serait régie par une désorption. Les deux modèles de courbe de percée simulent parfaitement les cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de la Menthe Pouliot.

Les deux modèles considérés donnent les mêmes résultats de simulation pour les cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de la Menthe.

L'application des deux modèles considérés sur les travaux de Gavahian (31) et ses collaborateurs et d'Abert Vian et ses collaborateurs (32) sur l'extraction de l'huile essentielle de la Menthe (Poivrée ou Pouliot) montre que l'extraction de la Menthe serait régie par un phénomène de surface décrit par une sigmoïde. Ce résultat est en accord avec la structure de la plante qui est exogène, ce qui fait qu'une grande partie de l'huile essentielle se trouverait près de la surface et que son extraction serait régie par un phénomène de désorption et non pas de diffusion.

3.4.Extraction de l'huile essentielle du Romarin :

L'extraction de l'huile essentielle du Romarin a été réalisée par plusieurs auteurs, nous traiterons dans cette partie les travaux de Cassel et ses collaborateurs (33) et de Bousbia et ses collaborateurs (34).

3.4.1. Extraction de l'huile essentielle du Romarin par entraînement à la vapeur d'eau

Cassel et ses collaborateurs (33) ont étudié l'extraction d'huile essentielle de la Lavande par entraînement à la vapeur d'eau. L'extraction a été réalisée sur 225.57g de matière végétale avec un débit de vapeur de 3.4mL/min.

Les points expérimentaux et les résultats de la simulation pour le procédé classique sont représentés sur la figure suivante (**Figure 3-6**):

Chapitre 3 Modélisation de l'extraction des huiles essentielles par des phénomènes de surface : Application des courbes de percée(Sigmoïde)

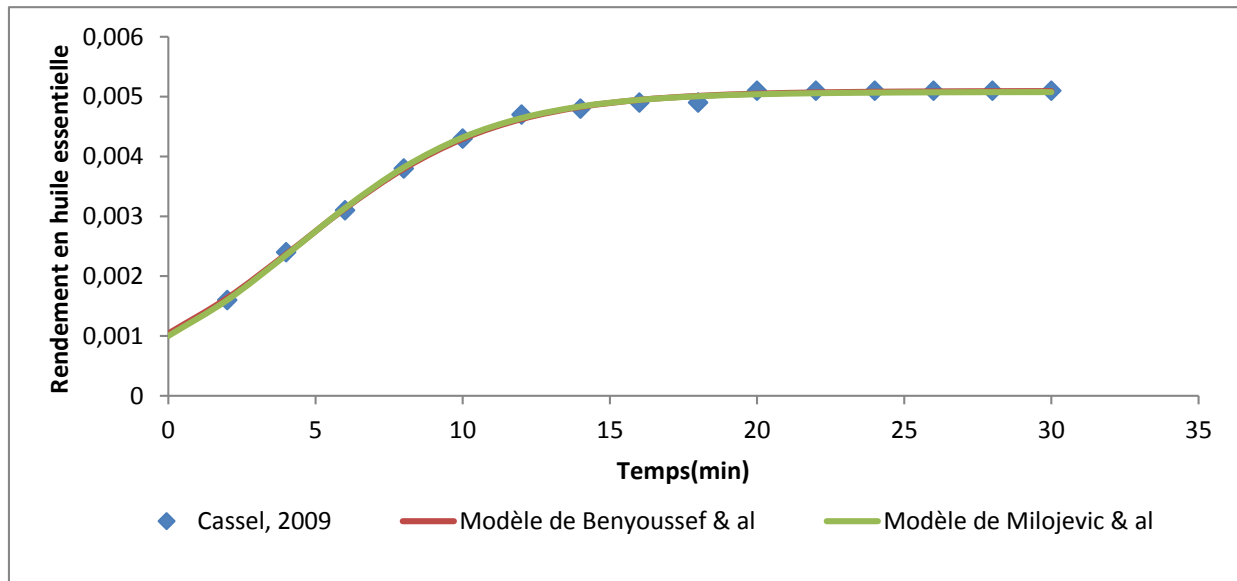


Figure 3-6 : Simulation de l'extraction de l'huile essentielle du Romarin par entrainement à la vapeur d'eau

Les valeurs des paramètres des modèles sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 3-6 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'entrainement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle du Romarin

Modèle de Benyoussef	y_{∞}	$d(min)$	c	R^2
	0.005094	4.47	0.3039	0.9984
Modèle de Milojevic	y_{∞}	$t_0(min)$	T_0	R^2
	0.005079	4.47	3.184	0.9982

3.4.2. Extraction de l'huile essentielle du Romarin par l'hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité :

Bousbia et ses collaborateurs (34) ont publié les cinétiques d'extraction de l'huile du Romarin par hydrodiffusion assistée par microondes et gravité. 500 g de matière végétale ont été utilisée dans les deux méthodes ayant comme taux d'humidité 60.2%.

Les points expérimentaux et les résultats de la simulation pour le procédé assisté par micro-ondes sont représentés sur la figure suivante (**Figure 3-7**) :

Chapitre 3 Modélisation de l'extraction des huiles essentielles par des phénomènes de surface : Application des courbes de percée(Sigmoïde)

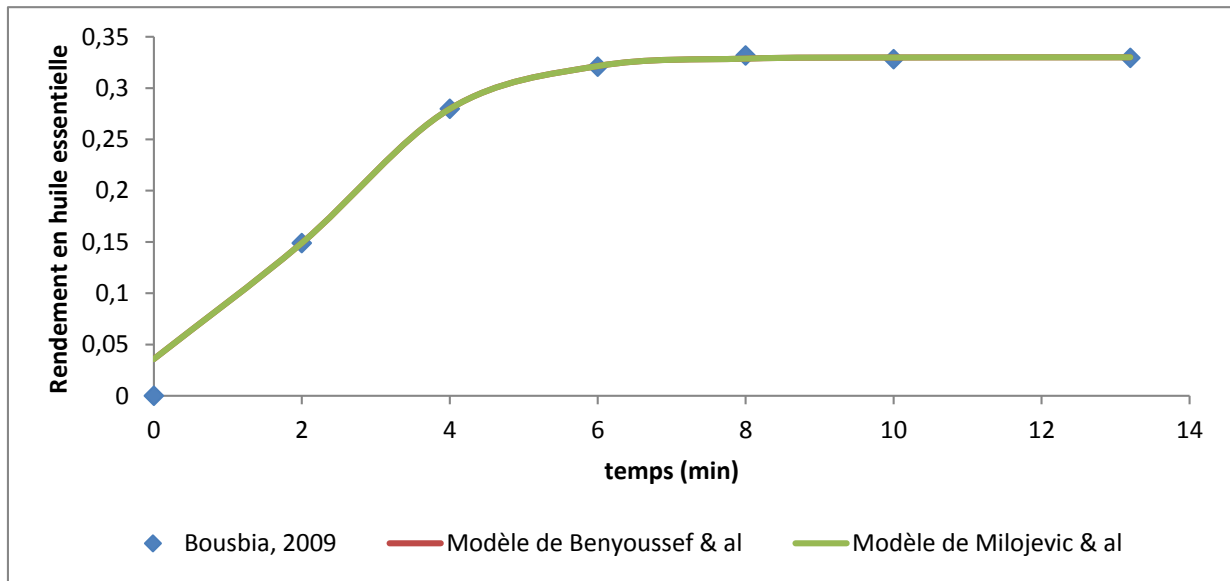


Figure 3-7 : Simulation de l'huile essentielle du Romarin par hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité

Les valeurs des paramètres des modèles sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 3-7 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité

Modèle de Benyoussef	y_{∞}	$d(min)$	c	R^2
	0.3301	2.205	0.9554	0.9995
Modèle de Milojevic	y_{∞}	$t_0(min)$	T_0	R^2
	0.3301	2.205	1.047	0.9995

Les résultats de la simulation montrent que l'extraction du Romarin par le procédé classique (entraînement à la vapeur d'eau) ou bien par le procédé assisté par micro-ondes (Hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité) pourrait être assimilée à un phénomène de désorption sur lit fixe qui pourrait être décrit par une sigmoïde. Ce résultat est en adéquation avec la structure de la plante. En effet, le Romarin possède une structure exogène ce qui fait que la majorité de l'huile essentielle serait près de la surface des particules solides et son extraction serait régie par un phénomène de surface et non pas de diffusion.

Chapitre 3 Modélisation de l'extraction des huiles essentielles par des phénomènes de surface : Application des courbes de percée(Sigmoïde)

3.5.Extraction de l'huile essentielle de la Lavande :

L'extraction de l'huile essentielle de la Lavande à été réalisée par plusieurs auteurs, nous traiterons les travaux de Cassel (33) et ses collaborateurs et de Sahraoui et ses collaborateurs (5).

3.5.1. Extraction de l'huile essentielle de la Lavande par entraînement à la vapeur d'eau

Les deux auteurs ont réalisé l'extraction de l'huile essentielle de la Lavande par entraînement à la vapeur d'eau.

- ✓ Sahraoui et ses collaborateurs (5) ont étudié l'extraction de l'huile essentielle des fleurs de la Lavande par entraînement à la vapeur d'eau. L'extraction a été réalisée sur 20g de matière végétale avec un débit de vapeur de 8g/min.

Les points expérimentaux et les résultats de la simulation pour le procédé classique sont représentés sur la figure suivante (**Figure 3-8**) :

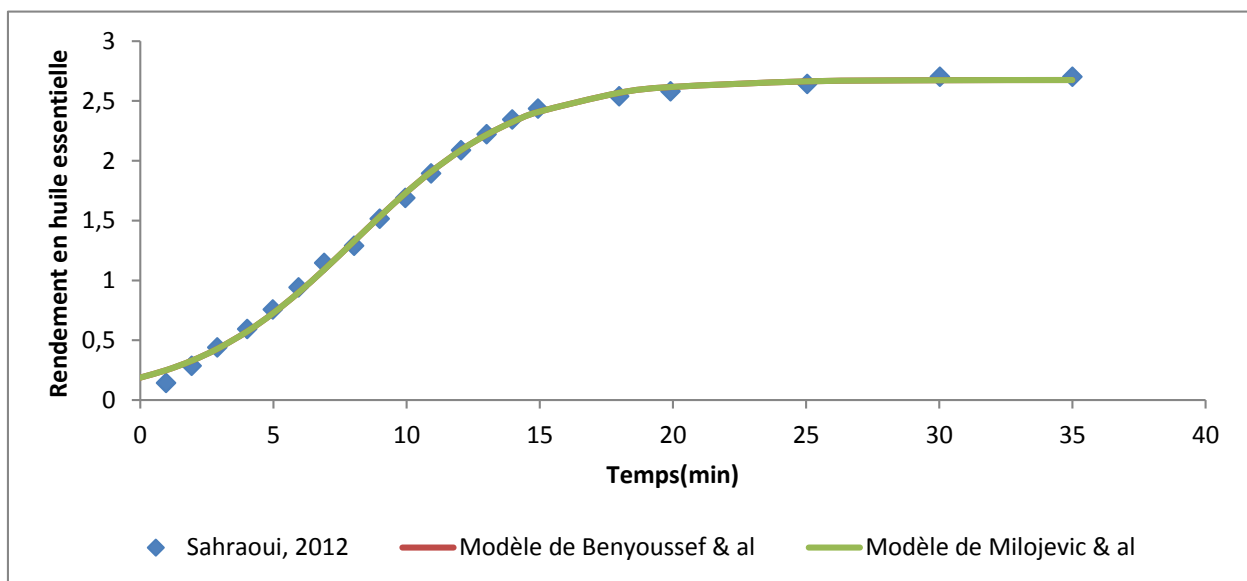


Figure 3-8 : Simulation de l'extraction de l'huile essentielle de la lavande par entraînement à la vapeur d'eau

Les valeurs des paramètres des modèles sont rassemblées dans le tableau suivant :

Chapitre 3 Modélisation de l'extraction des huiles essentielles par des phénomènes de surface : Application des courbes de percée(Sigmoïde)

Tableau 3-8 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'entraînement à la vapeur d'eau de Lavande

Modèle de Benyoussef	y_{∞}	$d(min)$	c	R^2
	2.675	8.072	0.32	0.9981
Modèle de Milojevic	y_{∞}	$t_0(min)$	T_0	R^2
	2.675	8.072	3.125	0.9981

- ✓ Cassel et ses collaborateurs (33) ont étudié l'extraction de l'huile essentielle de la Lavande par entraînement à la vapeur d'eau. L'extraction a été réalisée sur 225g de matière végétale avec un débit de vapeur de 3.4mL/min.

Les points expérimentaux et les résultats de la simulation pour le procédé classique sont représentés sur la figure suivante (**Figure 3-9**) :

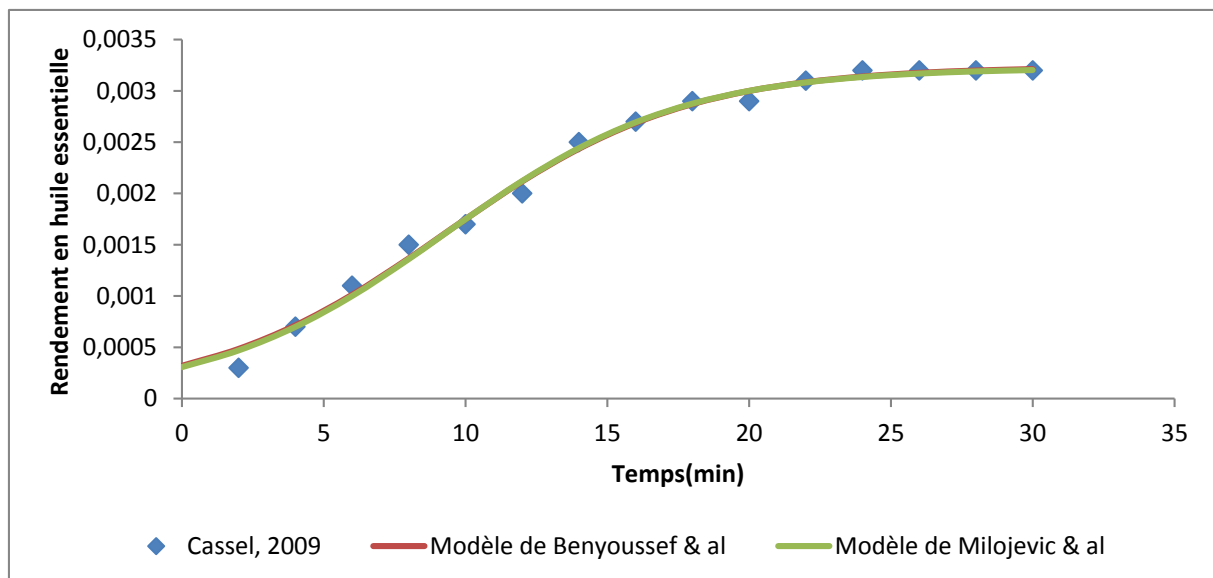


Figure 3-9 : Simulation de l'extraction de l'huile essentielle de la lavande par entraînement à la vapeur d'eau

Les valeurs des paramètres des modèles sont rassemblées dans le tableau suivant :

Chapitre 3 Modélisation de l'extraction des huiles essentielles par des phénomènes de surface : Application des courbes de percée(Sigmoïde)

Tableau 3-9 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'entraînement à la vapeur d'eau de Lavande

Modèle de Benyoussef	y_{∞}	$d(min)$	c	R^2
	0.003236	9.304	0.2376	0.9932
Modèle de Milojevic	y_{∞}	$t_0(min)$	T_0	R^2
	0.003236	9.304	4.124	0.9932

Les résultats des deux simulations montrent que l'extraction de l'huile essentielle de Lavande par entraînement à la vapeur d'eau suivrait une allure sigmoïde et serait régie par un phénomène de surface, ce qui peut être expliqué, par la structure exogène de la lavande qui fait que l'huile essentielle se déposerait près de la surface des particules du solide et se déplacerait vers la phase fluide par désorption.

3.5.2. Extraction de l'huile essentielle de la lavande par entraînement à la vapeur d'eau assistée par micro-ondes :

Sahraoui et ses collaborateurs (5) ont étudié l'extraction de la Lavande par entraînement à la vapeur d'eau assisté par micro-ondes. 20 g de matière végétale sont utilisés pour une puissance de chauffe du four micro-ondes de 200W.

Les points expérimentaux et les résultats de la simulation pour le procédé assisté par micro-ondes sont représentés sur la figure suivante (**Figure 3-10**) :

Chapitre 3 Modélisation de l'extraction des huiles essentielles par des phénomènes de surface : Application des courbes de percée(Sigmoïde)

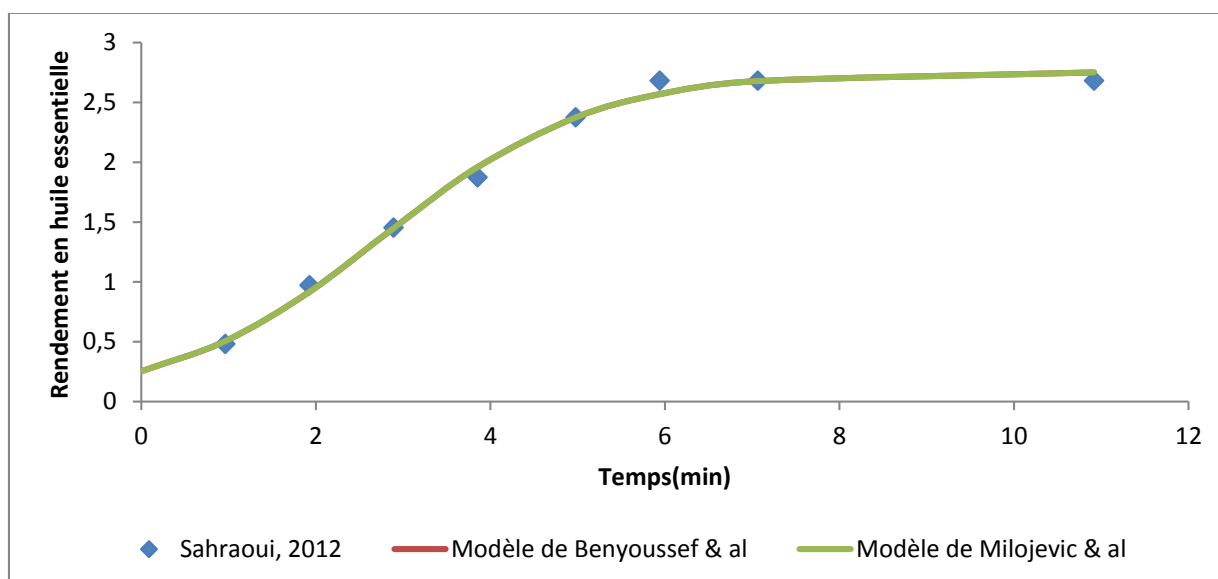


Figure 3-10 : Simulation de l'extraction de l'huile essentielle de la lavande par entraînement à la vapeur d'eau assistée par micro-ondes

Les valeurs des paramètres des modèles sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 3-10 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'entraînement à la vapeur d'eau assistée par micro-ondes de Lavande

Modèle de Benyoussef	y_{∞}	$d(\text{min})$	c	R^2
	2.754	2.765	0.8288	0.9944
Modèle de Milojevic	y_{∞}	$t_0(\text{min})$	T_0	R^2
	2.754	2.765	1.027	0.9944

Les résultats de la simulation montrent que l'extraction de la Lavande par entraînement à la vapeur d'eau assistée par micro-ondes serait régie par un phénomène de surface. En effet, sous l'effet des micro-ondes, les cellules contenant l'huile essentielle sont détruites (**Figure 3.11 et Figure 3.12**) et libèrent l'huile essentielle à la surface du solide qui serait alors facilement accessible à la vapeur d'eau.

Chapitre 3 Modélisation de l'extraction des huiles essentielles par des phénomènes de surface : Application des courbes de percée(Sigmoïde)

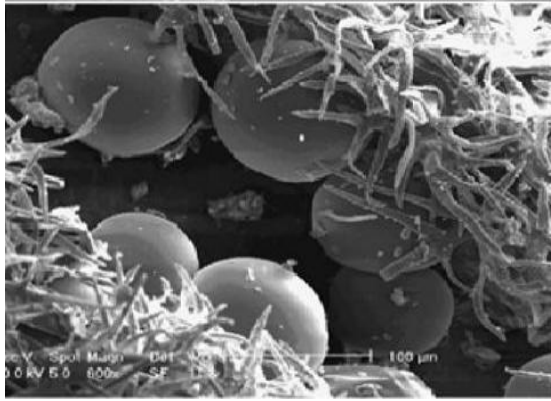


Figure 3-11 : Structure d'une fleur de Lavande (glandes sécrétrices d'HE) observée au microscope électronique avant extraction (5)

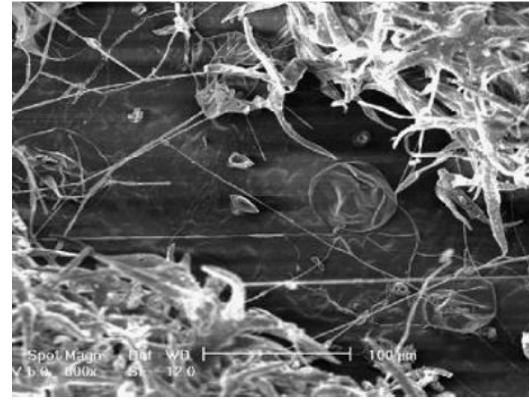


Figure 3-12 : Structure d'une fleur de Lavande observée au microscope électronique après extraction par EVMO (5)

Comme pour le Romarin, les résultats de la simulation montrent que l'extraction de la Lavande par procédé classique (entraînement à la vapeur d'eau) ou bien par le procédé assisté par micro-ondes (Entraînement à la vapeur d'eau assistée par micro-ondes) peut être assimilée à un phénomène de désorption sur lit fixe qui peut être décrit par une sigmoïde. Ce résultat est en accord avec la structure de la plante. En effet, la Lavande possède une structure exogène ce qui fait que la majorité de l'huile essentielle serait près de la surface et son extraction serait régie par un phénomène de surface et non pas de diffusion.

3.6.Extraction de l'huile essentielle du Basilique :

L'Extraction de l'huile essentielle du Basilique par entraînement à la vapeur d'eau a été réalisée par Cassel et ses collaborateurs (33).

Les points expérimentaux et les résultats de la simulation pour le procédé classique sont représentés sur la figure suivante (**Figure 3-13**) :

Chapitre 3 Modélisation de l'extraction des huiles essentielles par des phénomènes de surface : Application des courbes de percée(Sigmoïde)

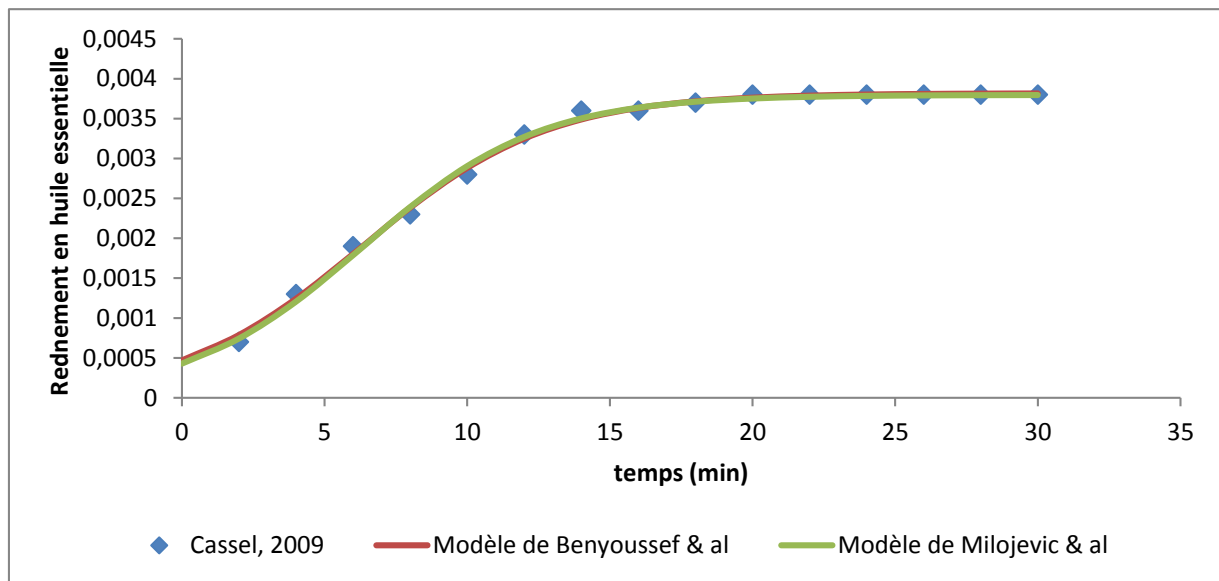


Figure 3-13 : Simulation de l'extraction de l'huile essentielle du Basilique par entrainement à la vapeur d'eau

Les valeurs des paramètres des modèles sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 3-11 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'entrainement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle du Basilique

Modèle de Benyoussef	y_{∞}	$d(\text{min})$	c	R^2
	0.003819	6.362	0.3092	0.9965
Modèle de Milojevic	y_{∞}	$t_0(\text{min})$	T_0	R^2
	0.003797	6.362	3.086	0.9961

Les résultats de la simulation montrent que l'extraction du Basilique par entrainement à la vapeur d'eau serait régie par des phénomènes de surface et non pas de diffusion.

3.7.Extraction de l'huile essentielle des graines de cumin :

Farhat et ses collaborateurs (35) ont publié les cinétiques d'extraction de l'huile essentielle des graines de cumin. L'extraction a été réalisée sur 200g de matière végétale par hydrodiffusion assistée par microondes et gravité.

Les points expérimentaux et les résultats de la simulation pour le procédé assisté par microondes sont représentés sur la figure suivante (**Figure 3-14**) :

Chapitre 3 Modélisation de l'extraction des huiles essentielles par des phénomènes de surface : Application des courbes de percée(Sigmoïde)

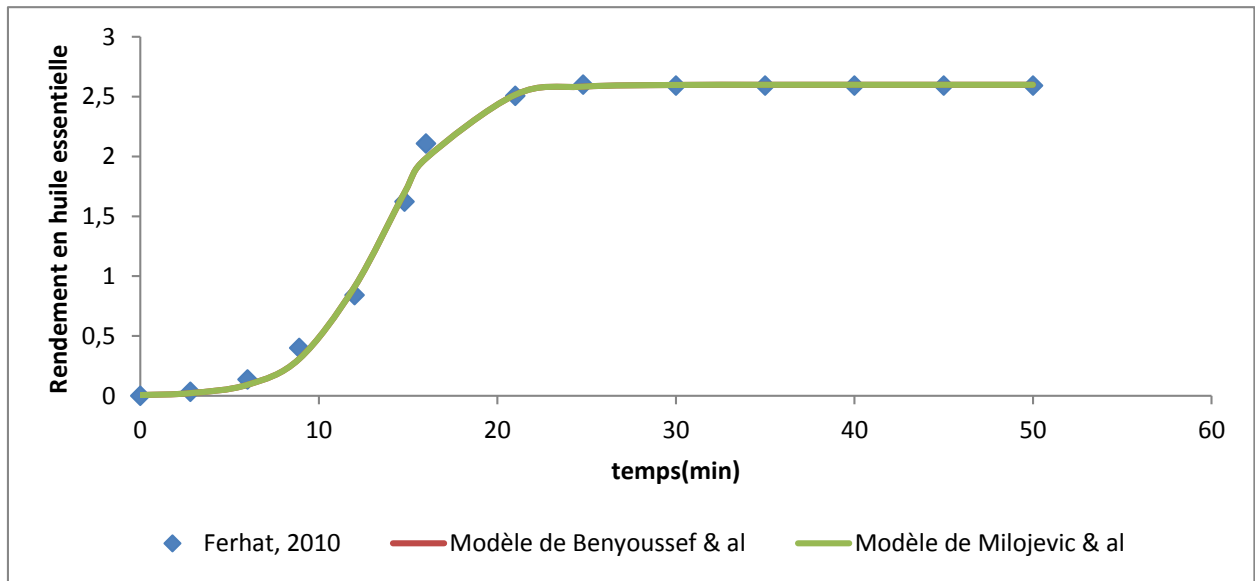


Figure 3-14 : Simulation de l'extraction de l'huile essentielle des graines de cumin par hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité

Les valeurs des paramètres des modèles sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 3-12 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité de l'huile essentielles des graines de cumin

Modèle de Benyoussef	y_{∞}	$d(min)$	c	R^2
	2.6	13.38	0.4471	0.9977
Modèle de Milojevic	y_{∞}	$t_0(min)$	T_0	R^2
	2.6	13.38	2.237	0.9977

Chapitre 3 Modélisation de l'extraction des huiles essentielles par des phénomènes de surface : Application des courbes de percée(Sigmoïde)

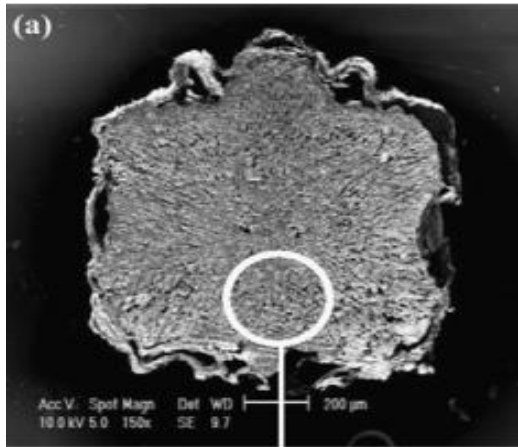


Figure 3-15 : structures des graines avant traitement (35)

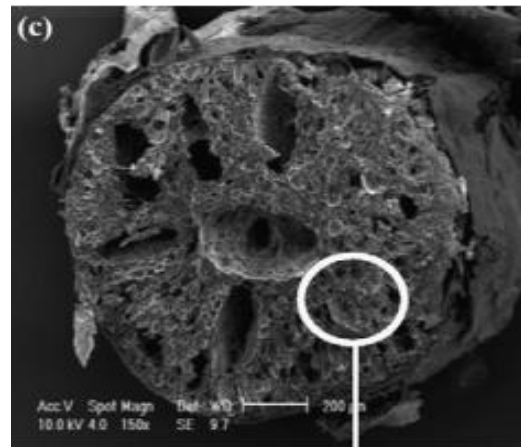


Figure 3-16 : Structure des graines après extraction par Hydrodiffusion assistée par micro-ondes (35)

Les résultats de la simulation montrent que l'extraction de l'huile essentielle des graines de Cumin serait régie par un phénomène de surface bien que la structure endogène des graines suggère une diffusion à l'intérieur des cellules du substrat végétal pour extraire l'huile essentielle. Cela peut être expliqué par l'effet du chauffage micro-ondes qui aurait causé la destruction des cellules contenant l'huile essentielle (**Figure 3-15** et **Figure 3-16**) et sa libération à la surface du solide.

3.8.Conclusion :

A la lumière des résultats précédents, nous pouvons conclure que l'extraction des huiles essentielles de certaines plantes serait régie par un phénomène de surface. En effet, plusieurs plantes comme le Romarin, la Lavande et la Menthe qui ont une structure exogène, l'huile essentielle se trouverait près de la surface et serait facilement accessible à la vapeur d'eau.

Les deux modèles considérés (Benyoussef et al. et Milojevci et al.) donnent les mêmes résultats de simulation. Nous pouvons conclure alors que les deux modèles sont identiques. En effet, la constante de temps t_0 de Milojevic (29) qui représente le temps pour lequel 50% du rendement est atteint est équivalente à la constante d du modèle de l'équipe de Benyoussef (1) et que la constante T_0 est équivalente à l'inverse de la constante c .

Les résultats de la simulation ont montré aussi que les procédés assistés par micro-ondes accélèrent les phénomènes de surface du fait de la destruction des parois des cellules contenant l'huile essentielle.

Chapitre 3 Modélisation de l'extraction des huiles essentielles par des phénomènes de surface : Application des courbes de percée(Sigmoïde)

L'extraction de l'huile essentielle de quelque plantes qui ont une structure à dépôts endogènes (graines de Cumin) pourrait être régie par un phénomène de surface (désorption) par action des micro-ondes.

Conclusion générale

La maîtrise d'un procédé passe la connaissance des phénomènes intervenants au cours des différents processus, d'où l'intérêt de la modélisation de ces phénomènes. Plusieurs travaux relatifs à la modélisation des huiles essentielles sont rapportés dans la littérature. Cependant la plupart de ces travaux considèrent que l'extraction des huiles essentielles serait gouvernée que par des phénomènes diffusionnels.

Notre approche de modélisation des cinétiques d'extraction des huiles essentielles fait intervenir les phénomènes de surface du fait que dans le cas d'une localisation externe de l'huile (poils sécréteurs) ou de la destruction des parois cellulaires, engendrée par l'utilisation des micro-ondes, il serait plus adéquat de considérer le problème comme étant un phénomène de surface plutôt qu'un phénomène de diffusion, puisque l'huile se trouverait à la surface et toute résistance interne aurait disparue. Pour vérifier cette approche, les modèles traduisant les cinétiques d'adsorption en lit fixe ont été adaptés pour simuler les cinétiques d'extraction des huiles essentielles dans les procédés consistant à faire circuler un flux vapeur sur un lit de matière végétale.

Les modèles de l'équipe de Benyoussef (1) et ses collaborateurs et de Milojevic et ses collaborateurs (29) simulent parfaitement les cinétiques d'extractions de certaines plantes par entraînement à la vapeur, entraînement à la vapeur assisté par micro-ondes et hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité. Du fait que l'extraction des huiles essentielles par ces derniers peut être assimilée à une désorption en lit fixe, cependant, d'autres procédés d'extraction en batch comme l'hydrodistillation et l'hydrodistillation assistée par micro-ondes pourraient être décrits par des courbes de percées.

Les deux modèles simulent parfaitement les cinétiques d'extractions de certaines plantes lors des procédés d'extraction assistés par micro-ondes tels que (entraînement à la vapeur d'eau assistée par micro-ondes, hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité, hydrodistillation assistée par micro-ondes). En effet, sous l'effet du chauffage micro-ondes, les cellules sécrétrices sont rapidement détruites et libèrent l'huile essentielle qui se déposerait près de la surface des particules solides et se déplacerait vers la phase fluide par désorption.

La simulation des cinétiques d'extraction de plusieurs plantes dont leurs structures sont exogènes (Romarin, Lavande, Menthe (pouliot ou poivrée)) a montré que le modèle décrivant une courbe de percée simule parfaitement l'extraction des huiles essentielles, ceci peut être

expliqué par le fait que la majorité de l'huile essentielle se trouve près de la surface et serait facilement accessible à la vapeur d'eau, ce qui fait que le processus d'extraction serait régi par un phénomène de surface et plutôt qu'un phénomène de diffusion.

La présente étude suggérant de prendre en considération les phénomènes de surface lors de l'étude des processus d'extraction des substrats végétaux et surtout dans les procédés innovants utilisant les micro-ondes est à confirmer pour d'autres espèces, ce qui peut faire l'objet de travaux futurs.

Bibliographie

1. **N.BALI et N.BELBLIDIA.** *Projet de fin d'étude: Intensification des procédés et modélisation de la consommation énergétique.* département génie chimique, ENP, 2015
2. **E. Guenther** «*The Essential Oils*». Vol.I. Malabar, Florida : Krieger Publishing Co., 1972.
3. **Jouault.** *La qualité des huiles essentielles et son influence sur leur efficacité et sur leur toxicité* . s.l. : thèse de doctorat d'état en pharmacie, Université de Lorraine, Faculté de pharmacie, France, page 137, 2012.
4. **A.Farhat.** *Thèse de doctorat: Vapo-diffusion assistée par micro-ondes : conception, optimisation et application.* 2010.
5. **N.Sahraoui** *Thèse de doctorat: Mise au point d'un nouveau procédé d'extraction d'huiles essentielles assisté par micro-ondes: application a la valorisation de plantes locales et comparaison avec les procédés conventionnels* . 2012.
6. **D.A.Kimball.** *Citrus processing: A complete guide, 2ème édition, p: 435.* Maryland : Aspen Publication inc, 1999.
7. **E.E. Stashenko, B.E. Jaramillo, J.R. Martinez.** *Analysis of volatile secondary metabolites from Colombian Xylopi aromatic (Lamarck) by different extraction and headspace methods and gas chromatography.* Journal of Chromatography A, 1025.2004.
8. **A.A. Craveiro, F.J.A. Matos, J.W. Alencar, M.M. Plumel.** *Microwave oven extraction of an essential oil.* 43-44, s.l. : Flavour and Fragrance Journal, 1989.
9. **P. Mengal, B. Mompon.** *Procédé et installation d'extraction sans solvant de produits naturels par micro-ondes.* Brevet international, WO 94/26853. 1994.
10. **F. Chemat, J. Smadja, M.E. Lucchesie.** *Solvent Free Micro-wave extraction of volatile natural compound.* Brevet Européen, EP 1 439218 B. 2004.
11. **F. Chemat, M. Vian, F. Visoni.** *Microwave hydrodiffusion for isolation of natural products.* Brevet Européen, EP 1 955 749 A 1 . 2008.
12. **N. Sahraoui, M. Abert Vian, I. Bornard, C. Boutekedjiret, F. Chemat.** *Improved microwave steam distillation apparatus for isolation of essential oils Comparison with conventional steam distillation.* Journal of Chromatography A, 1210, pp. 229-233. 2008
13. **A. Farhat, C. Ginies, M. Romdhane, F. Chemat.** *Eco-friendly and cleaner process for isolation of essential oil using microwave energy Experimental and theoretical study.* Journal of Chromatography A, 1216, pp. 5077-5085. 2009
14. **M.Tadat_henry.** *chimie des eaux.* s.l. : édition Paris , page 77 à 79, 2003.
15. **C.Gatumel, H.Berthiaux, R.Calvet.** *Sciences et Technologies des poudres.* s.l. : Ecole des Mine d'Albi-Carmaux, 2008.

16. **K.E. Noll, V.Gouranis et W.Hou.** *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control*. USA : LEWIS Publishers, INC, 1992.
17. **I.Langmuir.** Modelisation of adsorption. *Phys. Rev.*, 6 : 79-80. 1915
18. **H.Freundlich.** On adsorption in solutions. *Z. Physik. Chem.*, 57 : 385-471. 1906
19. **D.M.Young et D.Maridasoug.** *Cinétique des réactions hétérogènes*. s.l. : Ed.Masson, 1982.
- 20., **R. Cavet** *Le sol - Propriétés et fonction ; Tome 1*. s.l. : Edition France Agricole, 2003.
21. **S. Allen, J.Mckay, G.Khander, K. Y. H.J.** *Chimical Technology and Biotechnol.* 45 . 1989.
22. **Y.S.Ho, McKay, G.** *Process. Biochem.* 1999.
23. **A. Aarfane, A. Salhi, M. El Krati, S. Tahiri, M. Monkade, E.K. Lhadi, M. Bensitel.** *Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers*. 1927-1939, s.l. : J. Mater. Environ. Sci. 5 (6) , 2014.
24. **G.S. Bohart, E.Q. Adams.** *Some aspects of the behaviour of the charcoal with respect chlorine*. s.l. : J. Am. Chem. Soc. 42, 1920.
25. **H.C. Thomas** *Heterogeneous ion exchange in a flowing system*. 1664–1666, s.l. : J. Am. Chem. Soc. 66 , 1944.
26. **Y.H. Yoon, J.H.Nelson.** *Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life*. 509–516, 1984.
27. **Clark, Robert M.** *Evaluating the cost and performance of field-scale granular activated carbon systems*. 573-580, s.l. : Environ. Sci. Techno.21, 1987.
28. **G.Y. Yan, T. Viraraghavan, M. Chem.** *A new model for heavy metal removal in a biosorption column* *Adsorpt.* 25–43, s.l. : Sci. Technol. 19, 2001.
29. **S.Z. Milojevic, D.B. Radosavljevic, V.P.Pavicévic, S.Pejanovic, V.B. Veljkovic.** *Modeling the kinetcis of essential oil hydrodistillation from plant materials*. 2013.
30. **B.Berka-Zouagli, M.A. Ferhat, A.Hassani, F.Chemat, K.S.Allaf.** *Comparative study of essential oils extraacted from Algerian Mytrus communis L.Leaves using micrpwaves and hydrodistillation*. 2012.
31. **M.Gavahian, A.Farahnaky, S.Sastry.** *Ohmic-assisted hydrodistillation: A novel method for ethanol distillation*. 2016.
32. **M.Abert Vian, X.Fernandez, F.Visinoni, F.Chemat.** *Microwave hydrodiffusion and gravity, a new technique for extraction of essential oils*. 2008.

33. **E. Cassel, R.M.F. Vargas, N. Martinez, D. Lorenzo, E. Dellacassa.** *Steam distillation modeling for essential oil extraction process.* 2009.
34. **N.Bousbia, M.Abert Vian, M. A. Ferhat, E. Petitcolas, B.Y. Meklati, F.Chemat.** *Comparison of two isolation methods for essential oil from rosemary leaves: Hydrodistillation and microwave hydrodiffusion and gravity.* 2009.
35. **A. Farhat, A.S.Tixier, F.Visioni, M. Romdhane, F.Chemat.** *A surprising method for green extraction of essential oil from dry spices: Microwave dry-diffusion and gravité.* 2010.