

D0005/99B

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

الدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

Thèse de Doctorat d'Etat

**ETUDE DES PROCÉDES D'EXTRACTION APPLIQUES A LA
RECUPERATION DES ESSENCES DE ROMARIN.
TRANSFERT DE MATIERE ET MODELISATION.**

THESE PRESENTEE POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR D'ETAT

PAR :

CHAHRAZED BOUTEKEDJIRET

Soutenu le 01 Décembre 1999 devant le jury composé de :

M^r C. E. CHITOUR
M^{me} A. BENSMAILI
Mr A. Y. BADJA. H. A
M^r B. AZZOUT
M^r R. BELABBES
M^{me} F. BENTAHAR
M^{me} R. DERRICHE

Professeur ENP
Professeur USTHB
Professeur USTHB
Professeur INA
Professeur ENP
Professeur USTHB
Maître de Conférences ENP

Président
Examineur
Examineur
Examineur
Rapporteur
Rapporteur
Invitée

10 AVENUE HACENE BADI. BP 182. EL-HARRACH. ALGER



DEDICACES

A ma Mère et à mon Père

A Leïla

A Housseem, Katia et à l'adorable Fawzi

A Hatem et à Nawel

En signe de reconnaissance et de profonde affection

Chahrazed

Chahrazed

AVANT-PROPOS



Cette étude a été réalisée au Laboratoire de Valorisation des Ressources Végétales Régionales du Département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger sous la direction de Monsieur le Professeur RAMDAN BELABBES et de Madame FATIHA BENTAHAR Professeur à l'USTHB.

Je tiens à rendre un hommage respectueux à Monsieur le Professeur RAMDAN BELABBES. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour ses précieux conseils et ses encouragements.

J'exprime ma profonde gratitude et mes plus vifs remerciements à Madame FATIHA BENTAHAR pour ses précieux conseils, ses encouragements, l'aide constante qu'elle m'a prodiguée tout au long de ce travail et son soutien moral pendant les moments difficiles.

A Monsieur le Professeur C. E. CHITOUR, j'exprime ma sincère reconnaissance pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury de soutenance.

Que
Madame le Professeur A. BENSMAILI
Monsieur le Professeur A. Y. BADJA HADJ AHMED
Monsieur le Professeur B. AZZOUT
Madame le Docteur R. DERRICHE

trouvent ici l'expression de mes vifs remerciements pour avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie du jury.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur J. M. BESSIERE de L'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier pour son accueil, son aide et sa collaboration lors du stage que j'ai effectué dans son laboratoire à l'ENSC de Montpellier.

Que Monsieur le Professeur K. ALLAF, Directeur du Laboratoire de Maîtrise des Technologies Agro-Industrielles (LMTAI) de l'Université de La Rochelle trouve ici l'expression de mes vifs remerciements pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et permis de réaliser une partie de ce travail.

A Messieurs J-E. ZEROUK et K. SAHNOUN j'adresse mes sincères remerciements pour leur aide et l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

J'exprime mes remerciements à tous les membres du Laboratoire de Maîtrise des Technologies Agro-Industrielles (LMTAI) de l'Université de La Rochelle et particulièrement à Monsieur S. A. REZZOUG et à Madame E. DEBS-LOUKA.

Mes remerciements vont également aux membres du Laboratoire de Technologie des Suspensions (LTS) de L'USTHB et particulièrement à Monsieur Y. K. BENKAHLA et à Mademoiselle F. KACI ainsi qu'à mes collègues des Départements des Sciences Fondamentales et de Génie Chimique de L'Ecole Nationale Polytechnique pour leurs conseils et leurs encouragements.

Ma sympathie va à toute les personnes qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce travail et particulièrement à Mademoiselle C. KRIM et à Messieurs E. H. BENSALAH et R. RAHIM.

Je tiens à exprimer mon éternelle reconnaissance et ma profonde gratitude à mes parents et à tous les membres de ma famille pour m'avoir aidé, soutenue et encouragée.

Que tous mes amis trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude pour leur soutien et leurs encouragements.

هذه الرسالة هي نتيجة بحث أجري على زيوت الإكليل (رومارينوس أوفيسنالس ل).
استُخْلِصَ الزيت الأساسي بثلاث طرق: أحدثها تكنولوجيا التمدد القوي المراقب المستعملة لأول مرة في استخلاص الزيوت الأساسية، بالإضافة إلى طريقتي الاستخلاص ببخار الماء، والتقطير المائي. أما عصارة الإكليل فقد استُخْلِصَتْ في مهد ثابت مع السريان المتواصل للمذيب. كما تم تحديد التركيب الكيميائي، والخصائص الفيزيوكيميائية للزيت الأساسي، و العصارة. ومن جهة أخرى قُومَ تأثير العوامل المرتبطة بالنبته، وطرق الاستخلاص على المردود، ونوعية المستخلصات. أدت الدراسة المُعَلِّمِيَّةُ، والدراسة بالطريقة التخطيطية إلى الحصول على الشروط المُثَلَّى للاستخلاص. وبينت نتائج هذه الدراسات إمكانية منافسة التمدد القوي المراقب للاستخلاص ببخار الماء، خاصة في حالة النباتات ذات الخلايا الداخلية المنتجة للزيوت. وأبرزت دراسة انتقال المادة، وحركية الاستخلاص ببخار الماء، والتقطير المائي، والاستخلاص بالمذيبات المتطايرة، سيورة هذه الطرق. كما تم عرض نموذج رياضي لكل حالة، وتم تحديد معاملات انتقال المادة للمستخلصات.
الكلمات المفتاح : الإكليل : رومارينوس أوفيسنالس ل، الزيت الأساسي، العصارة، استخلاص، انتقال المادة، نموذج رياضي.

RESUME :

Ce travail présente les résultats d'une recherche menée sur l'étude de quelques procédés d'extraction et leur application à la récupération des extraits de romarin : *Rosmarinus officinalis* L.

L'huile essentielle a été extraite par trois procédés : la technologie de détente instantanée contrôlée (DIC) récemment mise au point dans le domaine des industries agro-alimentaires et appliquée pour la première fois à l'extraction des huiles essentielles, l'entraînement à la vapeur d'eau et l'hydrodistillation. Quant à la concrète, elle a été extraite en lit fixe avec circulation continue de solvant. L'huile essentielle et la concrète de romarin, récupérés par les différents procédés, ont été caractérisés par leur composition chimique grâce à des analyses par CPG et par CG/SM et par la détermination de leurs propriétés physico-chimiques. L'influence sur le rendement et la qualité des extraits de paramètres liés aussi bien à la matière végétale qu'aux procédés d'extraction a pu être quantifiée. Des conditions optimales d'extraction obtenues suite à des études paramétriques et par plans d'expériences sont proposées. Les résultats de ces études ont montré que la technologie de détente instantanée contrôlée pourrait concurrencer l'entraînement à la vapeur d'eau surtout dans le cas de plantes à dépôts endogènes. Par ailleurs, l'étude du transfert de matière a été abordée. Ainsi, l'étude cinétique de l'entraînement à la vapeur d'eau, l'hydrodistillation et l'extraction par solvants organiques volatils a d'une part permis de mettre en évidence les différentes étapes intervenant lors de ces procédés. D'autre part, un modèle mathématique a été proposé dans chaque cas et les coefficients de diffusion de l'huile essentielle et de la concrète ont été déterminés.

Mots clé : *Rosmarinus officinalis* L., huile essentielle, concrète, extraction, transfert de matière, modélisation.

ABSTRACT :

This work is the result of research carried on the basis of study on some extraction procedures and their application for the recuperation of rosemary's (*Rosmarinus officinalis* L.) extracts.

The essential oil have been extracted following three proceedings : the controlled instantaneous detente technology recently developed in food industry area and applied for the first time for the essential oil extraction, steam distillation and water distillation. The concrete was extracted in fixed layer with continuous circulation of solvent. Rosemary extract, essential oil and concrete, recovered by the different processes were characterized as a function of the different components content by GC and GC/MS and their physical and chemical properties. The effect of the process parameters and the nature of the raw material on the extract yield and quality was measured and optimal working conditions were obtained. The results of these studies have shown that the controlled instantaneous detente can compete the steam distillation especially in the case of internal site of essential oil in plants. Moreover, the mass transfer was overlooked : the processes kinetics allowed to highlight the different steps occurring during the extraction and a mathematical model for each process as well as the diffusion coefficients of the extracts are given.

Key words : *Rosmarinus officinalis* L., essential oil, concrete, extraction, mass transfert, mathematical model.

Avant propos
Résumés
Sommaire
Nomenclature

INTRODUCTION GENERALE 1

PARTIE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : LA MATIERE VEGETALE : LE ROMARIN	3
I. DESCRIPTION BOTANIQUE	3
II. UTILISATION DU ROMARIN	5
III. TRAVAUX ANTERIEURS	5
CHAPITRE II : LES HUILES ESSENTIELLES	8
I. DEFINITIONS	8
II. REPARTITION DES HUILES ESSENTIELLES	9
III. LOCALISATION DES HUILES ESSENTIELLES	9
IV. FONCTION DES HUILES ESSENTIELLES	9
V. PROPRIETES PHYSIQUES	10
VI. COMPOSITION CHIMIQUE	10
VII. FACTEURS DE VARIABILITE DES HUILES ESSENTIELLES	11
VIII. PROPRIETES PHARMACOLOGIQUES DES HUILES ESSENTIELLES	12
IX. TOXICITE DES HUILES ESSENTIELLES	12
X. PROCEDES D'OBTENTION	12
XI. UTILISATIONS DES HUILES ESSENTIELLES	13
XII. CONSERVATION DES HUILES ESSENTIELLES	13
CHAPITRE III : L'HUILE ESSENTIELLE DE ROMARIN	14
I. LES EXTRACTEURS D'HUILE ESSENTIELLE	15
II. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES	16
III. COMPOSITION CHIMIQUE	16
IV. PROPRIETES OLFACTIVES ET APPLICATIONS	21
V. RECONSTITUTION DE L'HUILE ESSENTIELLE DE ROMARIN	21
VI. PRODUCTION ET MARCHÉ DE L'HUILE ESSENTIELLE DE ROMARIN	22

CHAPITRE IV : L'ETAT DE L'ART DE L'EXTRACTION

I.	LES DIFFERENTS MODES DE PRODUCTION D'EXTRAITS VEGETAUX	23
	I.1. Procédés mettant en jeu la vapeur d'eau	23
	I.2. L'expression	24
	I.3. Les techniques d'extraction	24
II.	TECHNIQUES EXTRACTIVEES A VISEE ANALYTIQUE	25
	II.1. Capture d'effluve ou d'espace de tête	25
	II.2. Distillation extractive	25
	II.3. Microextraction en phase solide : SPME	26
III.	POST TRAITEMENT DES HUILES ESSENTIELLES	26
IV.	LIMITES ET INCONVENIENTS DES PROCEDES TRADITIONNELS D'EXPLOITATION DES PLANTES AROMATIQUES	27
	IV.1. Hydrodistillation et entraînement à la vapeur d'eau	27
	IV.2. Extraction par solvants organiques volatils	27

PARTIE II : PROCEDES D'EXTRACTION. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

CHAPITRE V : LOCALISATION DES DEPÔTS D'HUILE ESSENTIELLE	29
--	----

CHAPITRE VI : L'ENTRAÎNEMENT A LA VAPEUR D'EAU	34
--	----

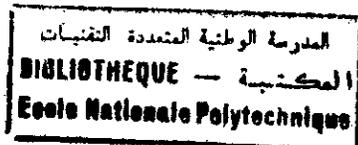
INTRODUCTION	34
I. MATERIELS ET METHODES	35
I.1. Description de l'appareillage	35
I.1.1. Echelle laboratoire	35
I.1.2. Echelle semi-pilote	36
I.2. Paramètres intervenant dans l'entraînement à la vapeur d'eau	37
I.2.1. Les variables d'entrée	37
I.2.2. Les variables de sortie	37
I.3. Influence des paramètres opératoires	38
I.3.1. Etude paramétrique	38
I.3.2. Etude par plan d'expériences	39
I.4. Influence des paramètres intrinsèques	41
I.4.1. La période de cueillette	41
I.4.2. Le stockage	41
I.5. Protocole expérimental	42
I.5.1. Echelle laboratoire	42
I.5.2. Echelle semi-pilote	43
I.6. Méthodes d'analyse de l'huile essentielle	43
I.6.1. Identification des constituants de l'huile essentielle de romarin	43
I.6.2. Propriétés physico-chimiques de l'huile essentielle de romarin	44
II. RESULTATS	44
II.1. Analyse de l'huile essentielle	44
II.1.1. Identification des constituants de l'huile essentielle de romarin	44
II.1.2. Propriétés physico-chimiques de l'huile essentielle de romarin	46

II.2. Etude de l'influence des paramètres opératoires	47
II.2.1. Influence du temps d'extraction	47
II.2.2. Etude paramétrique	49
II.2.3. Etude par plan d'expériences	51
II.3. Etude de l'influence des paramètres intrinsèques	57
II.3.1. La période de cueillette	57
II.3.2. Le stockage	58
II.4. Effet de l'entraînement à la vapeur d'eau sur la structure de la feuille de romarin	61
CONCLUSION	63
CHAPITRE VII : L'HYDRODISTILLATION	64
INTRODUCTION	64
I. MATERIELS ET METHODES	64
I.1. Description de l'appareillage	64
I.2. Paramètres intervenant dans l'hydrodistillation	65
I.2.1. Les paramètres d'entrée	65
I.2.2. Les paramètres de sortie	65
I.3. Protocole expérimental	65
I.4. Méthodes d'analyse de l'huile essentielle	65
II. RESULTATS	66
II.1. Analyse de l'huile essentielle	66
II.2. Influence du temps d'extraction	68
II.3. Effet de l'hydrodistillation sur la structure de la feuille de romarin	70
CONCLUSION	72
CHAPITRE VIII : LA DETENTE INSTANTANEE CONTRÔLEE	73
INTRODUCTION	73
I. MATERIELS ET METHODES	74
I.1. Description de l'appareillage	74
I.2. Paramètres intervenant dans la technologie de la DIC	76
I.2.1. Paramètres intrinsèques	76
I.2.2. Paramètres opératoires	76
I.3. Etude paramétrique	78
I.4. Etude par plan d'expériences	78
I.5. Choix des paramètres réponses	82
I.6. Protocole expérimental	83
I.7. Méthode d'analyse de l'huile essentielle	85
II. RESULTATS	85
II.1. Résultats de l'étude quantitative	85
II.1.1. Etude paramétrique	85
II.1.2. Etude par plan d'expériences	89
II.2. Résultats de l'étude analytique	99
II.2.1. Etude paramétrique	99
II.2.2. Etude par le plan d'expériences	104
II.3. Effet de l'extraction par DIC sur la structure de la feuille de romarin	108
II.4. Composition chimique de l'huile essentielle extraite par DIC	110

CONCLUSION	111
CHAPITRE IX : L'EXTRACTION PAR SOLVANT ORGANIQUES VOLATILS	112
INTRODUCTION	112
I. MATERIELS ET METHODES	113
I.1. Description de l'appareillage	113
I.2. Paramètres intervenant dans le procédé d'extraction par solvants	114
I.2.1. Les paramètres d'entrée	114
I.2.2. Les paramètres de sortie	114
I.3. Protocole expérimental	114
I.4. Méthodes d'analyse des extraits	115
II. RESULTATS	116
II.1. Identification des constituants de la fraction volatile de la concrète de romarin	116
II.2. Influence des paramètres opératoires	117
II.3. Effet de l'extraction par solvant sur la structure de la feuille de romarin	125
CONCLUSION	131
CHAPITRE X : ETUDE DU TRANSFERT DE MATIERE	132
INTRODUCTION	132
I. GENERALITES	132
I.1. Flux de transfert de matière	133
I.1.1. Transfert de matière par diffusion	133
I.1.2. Transfert de matière par transport	134
I.2. Cinétique de transfert de matière entre deux phases	134
I.3. Cinétique de transfert de matière en diffusion moléculaire	135
I.4. Diffusion dans une plaque plane en régime transitoire	137
II. MODELISATION DE LA CINETIQUE D'EXTRACTION PAR ENTRAINEMENT	
A LA VAPEUR D'EAU	139
II.1. Etude de la cinétique d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau	140
II.2. Présentation du modèle mathématique	142
II.2.1. Extraction à vitesse constante	143
II.2.2. Extraction à vitesse décroissante	144
III. MODELISATION DE LA CINETIQUE D'EXTRACTION PAR HYDRODISTILLATION	147
III.1. Etude de la cinétique d'extraction par hydrodistillation	147
III.2. Présentation du modèle mathématique	149
IV. MODELISATION DE LA CINETIQUE D'EXTRACTION PAR SOLVANTS	150
IV.1. Etude de la cinétique d'extraction par solvants organiques volatils	151
IV.2. Présentation du modèle mathématique	153
CONCLUSION	157
CHAPITRE XI : ETUDE COMPARATIVE DES DIFFERENTS PROCEDES	158
I. COMPARAISON DES EXTRAITS	158

II. COMPARAISON DES PHENOMENES MIS EN JEU	
II.1. Comparaison de l'influence du temps de traitement	160
II.2. Comparaison des cinétiques d'extraction	161
III. COMPARAISON DE L'IMPACT DES DIFFERENTS PROCEDES SUR LA STRUCTURE DE LA PLANTE	161
CONCLUSION GENERALE	162
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	164
TRAVAUX ENTREPRIS	175

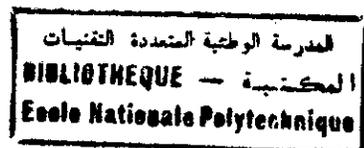
NOMENCLATURE



Lettres latines

A_i	Effet individuel du paramètre i .
A_{ij}	Effet d'interaction des paramètres i et j .
A_{ijk}	Effet d'interaction des paramètres i, j et k .
C	Concentration du soluté dans le solide.
C_0	Concentration initiale du soluté dans le solide.
C_{cr}	Concentration du soluté dans le solide au temps critique.
C_i	Concentration du soluté à l'interface.
D	Coefficient de diffusion.
D_c	Coefficient de diffusion de la concrète.
D_{HE}	Coefficient de diffusion de l'huile essentielle.
d^{20}_{20}	Densité à 20°C.
H	Taux d'humidité.
h	Hauteur du lit.
I_a	Indice d'acide.
K	Pente de la courbe donnant les variations de $M(t)$ en fonction du temps au point critique.
K'	Pente de la courbe donnant les variations de $\ln M^*$ en fonction du temps.
K''	Pente de la courbe donnant les variations de M_t/M_∞ en fonction de la racine carrée du temps.
K_{cr}	Point critique.
k	Nombre de paramètres du plan composite central.
L	Epaisseur de la feuille de romarin.
M	Masse de matière végétale humide.
M_{cl}	Masse de concrète dans la phase liquide.
M_{cr}	Masse de soluté dans le solide au temps critique.
M_{cs}	Masse de concrète dans la phase solide.
$M_{HE(t)}$	Masse d'huile essentielle récupérée au temps t .
$M_{HE(s)}$	Masse d'huile essentielle dans le solide au temps t .
$M(t)$	Masse d'huile essentielle dans le solide au temps t rapportée à la masse de matière végétale sèche.
M_t	Masse de soluté ayant diffusé au temps t .
M_∞	Masse de soluté ayant diffusé à l'équilibre ou à un temps infini.
m_c	Masse de concrète.
m_{HE}	Masse d'huile essentielle.
m_s	Masse de matière végétale sèche.
N	Nombre des essais du plan composite central.
N_d	Nombre de détentes.
n_D^{20}	Indice de réfraction à 20°C.
P	Pression
P_{ri}	Niveau de vide (pression dans la chambre à vide).
p	Nombre de plateaux disposés à l'intérieur de l'alambic.
Q_s	Débit de solvant.
Q_v	Débit de distillat.
R_c	Rendement en concrète.

R_{HE}	Rendement en huile essentielle.
R_s	Rendement en huile essentielle résiduelle.
T	Température.
t	Temps de traitement.
t_{cr}	Temps critique.
W	Teneur en eau.
x_i	Variable centrée réduite relative au paramètre i.
Y	Fonction polynomiale relative au rendement en huile essentielle.



Lettres grecques

α	Coordonnée axiale.
τ_e	Taux d'extraction par détente instantanée contrôlée.

Abréviations

CPG	Chromatographie en phase gazeuse.
CG/SM	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.
DIC	Détente instantanée contrôlée.
HE	Huile essentielle.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Les plantes ont toujours fait partie de la vie de l'homme puisqu'il s'en sert pour se nourrir, se soigner et parfois même dans ses rites religieux. Les extraits de plante étaient déjà connus et utilisés par les égyptiens, les perses et les grecs pour leurs propriétés aromatisantes et médicinales.

Les recherches sur les bienfaits des plantes sont toujours d'actualité, avec pour conséquences de nouvelles découvertes dont les applications sont nombreuses aussi bien en médecine, et en pharmacie que dans d'autres domaines tels que l'agro-alimentaire, les industries chimiques etc. Aussi, ce thème est au centre d'une importante activité économique dont l'un des objectifs est la recherche d'une production élevée et variée. Cela n'est possible qu'en valorisant de nouvelles espèces végétales et en développant de nouveaux procédés. Il est évident que cette tâche est ardue et nécessite la contribution de diverses compétences, parmi les quelles celles de spécialistes en Génie Chimique ne sont certainement pas à négliger, l'aspect technologique des procédés étant de leur ressort.

L'Algérie recèle un patrimoine végétal très riche, mais probablement par manque d'informations sur les richesses qu'il peut engendrer, celui-ci est malheureusement très peu exploité. Parmi les plantes aromatiques et médicinales spontanées et dans le but d'une éventuelle valorisation des produits nationaux, notre intérêt s'est porté sur le romarin : *Rosmarinus officinalis* Linné, plante très répandue en Algérie et largement utilisée en médecine traditionnelle. Ce choix a été motivé par deux raisons essentielles :

- Bien qu'ayant fait l'objet de plusieurs recherches dans le monde, les travaux relatifs à la plante d'Algérie sont très rares. Aussi, avons nous entrepris ce travail dans le but de contribuer à une meilleure connaissance des essences (l'huile essentielle et la concrète) de romarin provenant de la région des Bibans située à environ 200 km à l'Est d'Alger.
- Cette plante s'est avérée d'un grand intérêt dans le domaine de la conservation pour ses propriétés antioxydantes et dans les industries pharmaceutiques, de l'aromatisation, de la parfumerie, des cosmétiques...

Différentes méthodes d'exploitation des plantes aromatiques sont utilisées. Le travail que nous avons entrepris a porté sur l'étude de quatre procédés : la technologie de détente instantanée contrôlée récemment mise au point, et appliquée pour la première fois à l'extraction des huiles essentielles, l'entraînement à la vapeur d'eau, l'hydrodistillation et l'extraction par solvants organiques volatils. Ce travail s'inscrit dans le cadre des activités de recherche du Laboratoire de Valorisation des Ressources Végétales Régionales situé au Département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. Il a été réalisé en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Ecole Nationale Supérieure de

Chimie de Montpellier, et du Laboratoire de Maîtrise des Technologies Agro-Industrielles de l'Université de La Rochelle en France.

L'objectif de notre travail est :

- La caractérisation des extraits de romarin grâce à la détermination de leur composition chimique et de leurs propriétés physico-chimiques.
- L'étude de l'aspect technologique des différents procédés et l'approche des conditions optimales d'extraction.
- L'étude des phénomènes de transfert et leur modélisation.

La première partie de ce travail est consacrée à une revue bibliographique relative à la matière végétale, son utilisation et les travaux dont elle a fait l'objet. Des généralités sur les huiles essentielles et plus particulièrement sur l'huile essentielle de romarin sont également rapportées. Enfin, un état de l'art sur les procédés d'extraction est exposé.

L'objet de la seconde partie est l'étude expérimentale, l'interprétation et le traitement des résultats. Après la localisation des entités productrices d'huile essentielle, nous passerons à l'étude des différents procédés.

L'étude de l'entraînement à la vapeur d'eau réalisée à l'échelle laboratoire, portera sur l'influence sur le rendement et la composition de l'huile de quelques paramètres liés à la matière végétale. L'influence des paramètres opératoires d'une installation semi-pilote sera estimée grâce à une étude paramétrique et par plan d'expériences et des conditions optimales d'extraction seront proposées. La caractérisation de l'huile essentielle récupérée sera effectuée par la détermination de sa composition chimique et ses constantes physico-chimiques.

Le second procédé étudié est l'hydrodistillation. La composition de l'huile obtenue sera également déterminée et la cinétique d'extraction sera suivie.

Appliquée pour la première fois à l'extraction des huiles essentielles, la détente instantanée contrôlée est le troisième procédé abordé dans ce travail. Une étude paramétrique et par plan d'expériences sera réalisée pour d'une part, quantifier l'influence de certains paramètres opératoires sur le taux d'extraction de l'huile et sa composition et d'autre part, essayer d'approcher les conditions optimales de traitement.

L'extraction par solvants organiques volatils a également fait l'objet de ce travail. En plus de la cinétique d'extraction qui sera suivie, nous essayerons d'évaluer l'influence de quelques paramètres opératoires sur le rendement et la composition de la concrète de romarin.

Suite à l'étude expérimentale, les résultats obtenus seront exploités et traités afin d'essayer d'expliquer les phénomènes régissant les procédés d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau, hydrodistillation et par solvants organiques volatils. Une modélisation de ces phénomènes sera proposée.

Enfin, une étude comparative des différents procédés abordés finalisera ce travail.

1^{ère} Partie

Revue

Bibliographique

Chapitre I

La Matière Végétale

Le Romarin

I LA MATIERE VEGETALE LE ROMARIN

I. DESCRIPTION BOTANIQUE

Commun à l'état sauvage, le romarin «*Rosmarinus officinalis* L », est sans doute l'une des plantes les plus populaires en Algérie. Plante aromatique, médicinale et condimentaire, spontanée dans toute la région méditerranéenne, elle est répandue sur la plupart des maquis et des garrigues. Le romarin est un ornement des collines et des coteaux ou des montagnes basses (500 à 1000 m d'altitude) surtout calcaires, argileuses ou argileuses-limoneuses [14, 16, 68, 77]. Il accompagne souvent le pin d'Alep, la sauge, le thym, l'aspic et le myrte. Le romarin affectionne les endroits secs et ensoleillés où la pluviométrie est parfois faible et très aléatoire. Il supporte néanmoins les climats extrêmes et résiste aussi bien au gel qu'à la sécheresse [16, 68, 119].

Le romarin appartient à la deuxième série de la famille des *Labiées* qui en compte six. Cette famille, l'une des plus importantes de la flore d'Algérie, compte plus de 200 genres et 3500 espèces [14, 23, 124]. La classification complète du genre *Rosmarinus* L n'a été achevée qu'au début de ce siècle. Trois espèces ont été décrites : *Rosmarinus officinalis* L, objet de notre étude, *Rosmarinus eriocalyx* et *Rosmarinus tomentosus* [108, 136].

L'appellation *Rosmarinus*, qui signifie rosée de la mer, pourrait s'appliquer au parfum de la plante, à la couleur de sa fleur ou même à sa prédilection pour le littoral. *Officinalis* rappelle les propriétés médicinales de la plante [134].

Le romarin est une plante spontanée caractéristique du bassin méditerranéen. Il abonde dans tous les pays sauf en Egypte, au Liban et à Chypre où il est plus rare [150].

En Algérie, il fait partie des espèces les plus répandues ; il recouvre plus de 50000 ha du territoire national [54].

D'un point de vue morphologique, *Rosmarinus officinalis* L est un arbuste très odorant et bien ramifié, pouvant atteindre 2 m de hauteur : figure 1. Ses feuilles sont nombreuses, dures, étroites, linéaires et mesurent jusqu'à 3 cm de long. Elles sont gaufrées, verdâtres au dessus, plus ou moins hispides et blanchâtres en dessous, et présentent une marge révolutée. Ses fleurs, longues de 1 à 3 cm, sont disposées en épis courts et serrés partant de l'aisselle des feuilles. Elles présentent un calice en cloche, bilabié à corolle tubuleuse de 2 cm de long, de couleur blanchâtre ou bleu variable [14, 66, 77, 124].



Figure 1 : Le romarin : *Rosmarinus officinalis* Linné

II. UTILISATION DU ROMARIN

Depuis très longtemps, le romarin est utilisé à des fins très diverses. Il est cultivé comme plante condimentaire et ornementale. Ses feuilles, à la saveur un peu amère, dégagent une odeur qui rappelle l'encens et le camphre. Il fleurit de septembre à mai, selon les climats, période pendant laquelle les fabricants de miel exploitent ses fleurs, tandis que les parfumeurs préfèrent le cueillir de mai à juillet [120, 133, 134].

En cuisine, il est utilisé comme aromate ; sa forte teneur en bornéol lui confère de puissantes propriétés antiseptiques qui font de lui un bactéricide de choix en conserverie. Butiné par les abeilles, il donne au miel sa saveur agréable et forte.

Rosmarinus officinalis L est également employé dans de nombreuses préparations médicinales en raison de ses propriétés aromatiques, stimulantes, antispasmodiques et antiseptiques. Il stimule la fonction du coeur, provoque la transpiration, excite l'appétit et ranime les fonctions de l'estomac. Le romarin est aussi conseillé pour traiter la dyspepsie, l'ictère, les scrofules, les affections nerveuses hystériques ainsi que les affections de la tête, du cerveau et de la mémoire. En revanche, il est proscrit dans les maladies inflammatoires et son abus entraîne l'hypertension artérielle. Le romarin peut se conserver jusqu'à une année [46, 47, 77, 106, 107, 119].

III. TRAVAUX ANTERIEURS

Le romarin, plante aromatique et médicinale méditerranéenne, est connu et utilisé depuis l'Antiquité. Il a été cité par des savants arabes du Moyen Age qui l'utilisaient en médecine classique [84]. Cependant, il y a à peine un demi-siècle, avec l'avènement des méthodes d'analyses, que l'identification des extraits de romarin a commencé.

En 1953, Pourrat et Coll. [123] ainsi que Brieskorn et Coll. [34] isolèrent l'acide ursolique, un triterpène contenu dans la feuille séchée de *Rosmarinus officinalis* L., tandis que Balansard [11] mit en évidence plusieurs mucilages, tanins et acides organiques, dont les acides glycolique, citrique et glycérique ainsi que des hydrocarbures de l'huile essentielle comme le squalène, le caryophyllène et l'humulène.

En 1958, Scarpati et Oriente [137], en étudiant un extrait de romarin, isolèrent l'acide rosmarinique, tandis que Semrau et Coll. [141] identifièrent la diosmétrine et la lutéoline, deux flavonoides de *Rosmarinus officinalis* L.

Entre 1962 et 1971, Brieskorn et Coll. [35, 36] isolèrent, à partir des sommités fleuries de romarin, des lactones diterpéniques dont l'acide carnosolique et le carnosol ainsi que des flavonoides comme la 5-hydroxy-4,7-diméthylflavone [37, 38] et des acides gras hydroxylés contenus dans la membrane cuticulaire de *Rosmarinus officinalis* [39].

En 1969, Sendra et Coll. [142], en utilisant une technique d'identification par chromatographie sur colonne, isolèrent l'apigénine et la lutéoline. Leurs résultats furent confirmés par Lallement et Coll. [93].

Une année plus tard, Granger et Coll. [72] identifièrent l' α -pinène et la verbénone dans l'huile essentielle de *Rosmarinus officinalis* L.

En 1971 Baerhein et Coll. [10] ainsi que Granger et Coll. [73] publièrent des listes plus exhaustives de constituants isolés et identifiés de l'huile.

L'étude menée par Skrubis et Coll. [143] sur l'huile de romarin de Grèce montra que celle-ci contenait 51% de 1,8 - cinéole, 10% de α - pinène et 5% de camphre et de bornéol.

Rasmussen et Coll. [126], isolèrent le camphre, l'acétate de bornyle, l' α -terpinéol, le γ -terpinéol, le γ -terpinène, le terpinène-4-ol, le bornéol et la verbénone, ainsi que des hydrocarbures monoterpéniques à partir des feuilles fraîches de *Rosmarinus officinalis* L. Tandis que Cabo-Torres et Coll. [42] identifièrent le α et le β -pinène, le camphre, le limonène, le linalol et le 1,8-cinéole.

En 1977, Devetak et Coll. [53] publièrent les compositions d'échantillons d'huile essentielle extraite à partir de romarin de Yougoslavie et de Bulgarie. Les constituants majoritaires de ces échantillons étaient le 1,8-cinéole, le α -pinène, le camphène, le camphre, le γ -terpinène et le terpinolène.

En 1980, Cardoso Do Vale [43], signala la présence de myrcène (30%) et de α -pinène (25%) dans le romarin portugais. Quant à Hartmann [84], il identifia le géraniol, le benzène et le myrcène dans l'huile essentielle de *Rosmarinus officinalis* L.

En 1984, Verotta et Coll. [154] isolèrent et identifièrent des acides-phénols par chromatographie en phase liquide (H.P.L.C).

Deux années plus tard, Da Cunha [51] étudia l'influence de la période de végétation sur la composition de l'huile essentielle de romarin portugais. Il constata une variation de la composition en constituants majoritaires de l'huile : la teneur en myrcène n'était que de 25% après la floraison alors qu'elle avoisinait les 40% avant la floraison.

De leur côté, Farag et Coll. [59] constatèrent l'abondance de l' α -pinène (36%), du camphène (11%) et du p-cymène (11%) dans l'huile essentielle de romarin égyptien.

Aux Etats Unis d'Amérique, en étudiant 24 peuplements de romarin, Tucker et Maciarello [151] publièrent une composition très détaillée de leurs huiles qui s'avérèrent de haute qualité commerciale.

En 1987, Hethelyi et Coll. [87] étudièrent les huiles de Hongrie et de Yougoslavie et constatèrent la prédominance du 1,8-cinéole, du camphre et du α - pinène dans les divers échantillons.

Steinmetz et Coll. [145], quant à eux mirent en évidence l'influence de certains constituants (1,8-cinéole et camphre) de l'huile essentielle de romarin sur le cortex cérébral des rats in-vitro.

Rosua et Garcia-Granados [136] firent une étude comparative des huiles de *Rosmarinus officinalis*, *Rosmarinus ériocalyx* et *Rosmarinus tomentosus* cueillis en Espagne. Ils trouvèrent que les constituants majoritaires de ces huiles étaient : le α -pinène, le camphre, le Δ_3 -carène, le 1,8-cinéole et le α -terpinéol. La différence essentielle entre les huiles de ces trois espèces étant la concentration en α -pinène qui était beaucoup plus élevée pour *Rosmarinus officinalis* (70%) que pour les deux autres espèces (environ 50%).

En 1989, Fournier et Coll. [64] montrèrent que le romarin de Tunisie contenait plus de 50% de 1,8-cinéole.

En 1992, Flamini et Cioni [61] étudièrent la variation de la composition de l'huile essentielle de *Rosmarinus officinalis* en fonction de la période de cueillette et de la coloration

de la fleur. Ils constatèrent que l'huile extraite du romarin à fleurs blanches contenait plus d'hydrocarbures et de 1,8-cinéole que celle du romarin à fleurs bleues et cela au détriment des alcools monoterpéniques et de leurs esters, tandis que les rendements en huile semblaient plus élevés au mois de septembre qu'au mois de mars.

Svoboda et Deans [146] étudièrent les propriétés antioxydantes de l'huile essentielle commerciale de romarin anglais et aboutirent à de bons résultats.

En 1997, Arnold et Coll. [5] publièrent les résultats relatifs à une étude comparative des huiles essentielles de *Rosmarinus eriocalyx Jordan et Fourr.* d'Algérie et de *Rosmarinus officinalis* d'Espagne et d'Italie. Ils constatèrent que les mêmes composés se retrouvaient dans ces huiles mais à des teneurs différentes.

D'autres auteurs [13, 84, 88, 89, 115] s'intéressèrent ces dernières années aux propriétés antioxydantes de la concrète de romarin ainsi qu'aux extraits au dioxyde de carbone supercritique [109, 127] ; les résultats obtenus sont très encourageants.

Les recherches actuelles visent à mettre en oeuvre des procédés adéquats permettant la sélection de substances naturelles antioxydantes capables de remplacer les produits artificiels utilisés dans l'industrie alimentaire.

A travers cette revue bibliographique nous constatons que l'huile essentielle de romarin a été très étudiée. Toutefois, les travaux concernant l'huile essentielle de romarin d'Algérie sont rares [5, 15, 24, 44, 62].

Chapitre II

Les Huiles Essentielles

I LES HUILES ESSENTIELLES

I. DEFINITIONS [40]

La 8^{ème} édition de la pharmacopée française (1965) a défini une huile essentielle, appelée également essence ou huile volatile, comme étant un produit de composition généralement assez complexe renfermant les principes volatils contenus dans les végétaux et plus ou moins modifiés au cours de l'extraction. Pour extraire ces principes volatils, il existe divers procédés ; deux seulement sont utilisés pour la récupération des essences officinales : la distillation dans la vapeur d'eau de plantes à essence ou de certains de leurs organes, et le procédé par expression. Depuis la 9^{ème} édition en 1972, la pharmacopée n'utilise plus que le terme : huile essentielle.

Depuis octobre 1987, la norme AFNOR NF T 75-006 définit une huile essentielle comme étant 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 à sec. L'huile essentielle est ensuite séparée de la phase aqueuse par des procédés physiques.

Cette définition par procédé est restrictive ; elle exclut aussi bien les produits par extraction à l'aide de solvants que ceux obtenus par tout autre procédé (gaz sous pression, enflourage...). Cependant, ceux-ci occupent une place considérable sur les marchés de la pharmacie, des produits d'hygiène, de l'industrie cosmétique, de la parfumerie ainsi que de nombreux secteurs de l'agro-alimentaire. Il nous semble donc utile de définir les termes les plus couramment utilisés dans ce domaine.

- **concrète** : c'est l'extrait à odeur caractéristique obtenu à partir d'une matière fraîche d'origine végétale par extraction au moyen d'un solvant non aqueux. L'appellation essence concrète ou essence est couramment utilisée dans la pratique.
- **pommade florale** : c'est un corps gras parfumé obtenu à partir de fleurs par enflourage à froid ou à chaud.
- **résinoïde** : c'est un extrait dont l'odeur est caractéristique ; il est obtenu par extraction à l'aide de solvants non aqueux de matière première sèche d'origine naturelle pouvant être végétale, animale ou microbiologique, y compris les produits dérivés obtenus par des voies enzymatiques.
- **absolue** : c'est un produit à odeur caractéristique obtenu à partir d'une concrète, d'une pommade florale ou d'un résinoïde par extraction à l'éthanol à température ambiante. La solution éthanolique obtenue est généralement refroidie et filtrée pour supprimer les cires ; l'éthanol est éliminé ensuite par distillation.

Les huiles essentielles peuvent subir un traitement ultérieur destiné à éliminer partiellement ou totalement un constituant ou un groupe de constituants ; on parle alors d'huile essentielle déterpénée, désesquiterpénée, rectifiée, privée du composé x etc.

Les huiles essentielles sont aussi bien utilisées pour leurs vertus médicinales que pour leurs caractères organoleptiques.

II. REPARTITION DES HUILES ESSENTIELLES [40]

Les huiles essentielles n'existent quasiment que chez les végétaux supérieurs. Les genres capables d'élaborer les constituants qui les composent sont répartis dans une cinquantaine de familles dont beaucoup sont des *Lamiales*, des *Astérales*, des *Rutales*, mais aussi des *Laurales* ou des *Magnoliales*. Seules les *Violales* (qui peuvent renfermer des principes odorants) semblent n'élaborer aucun mono ou sesquiterpène.

Les huiles essentielles peuvent être stockées dans tous les organes végétaux : fleurs (bergamotier, tubéreuse...), mais aussi feuilles (citronnelle, eucalyptus, laurier...) et, bien que ce soit moins habituel, dans des écorces (cannelier), des bois (bois de rose, santal...), des racines (vétiver), des rhizomes (curcuma, gingembre...), des fruits (toutes - épices, anis badiane...), des graines (muscade...).

Si tous les organes d'une même espèce peuvent renfermer une huile essentielle, la composition de celle-ci peut varier selon sa localisation. Ainsi, dans le cas de l'oranger amer, le péricarpe frais du fruit (zeste) fournit l'huile essentielle d'orange amère ou essence de Curaçao ; la fleur fournit l'essence de Néroli et l'hydrodistillation de la feuille, des ramilles et des petits fruits conduit à l'essence de petit grain bigaradier. La composition de ces trois huiles essentielles est différente.

Quantitativement, les teneurs en huile essentielle sont plutôt faibles, assez souvent inférieures à 1%. Des teneurs élevées comme celle du bouton floral de giroflier (15%) sont exceptionnelles.

III. LOCALISATION DES HUILES ESSENTIELLES [40]

La synthèse et l'accumulation des huiles essentielles sont généralement associées à la présence de structures histologiques spécialisées, souvent localisées sur ou à proximité de la surface de la plante : cellules à huiles essentielles des *Lauraceae* ou de *Zingiberaceae*, poils sécréteurs des *Lamiaceae*, poches sécrétrices des *Myrtaceae* ou des *Rutaceae*, canaux sécréteurs des *Apiaceae* ou des *Asteraceae*.

IV. FONCTION DES HUILES ESSENTIELLES [40]

La fonction biologique des terpénoides des huiles essentielles demeure le plus souvent obscure. Il est toutefois vraisemblable qu'ils ont un rôle écologique. Le rôle de certains d'entre eux a été établi expérimentalement aussi bien dans le domaine des interactions végétales (comme agents allélopathiques, notamment inhibiteurs de germination) que dans celui des interactions végétales-animales : protection contre les prédateurs (insectes, champignons) et attraction des pollinisateurs.

V. PROPRIETES PHYSIQUES [40]

Liquides à température ambiante, les huiles essentielles sont volatiles, ce qui les différencie des huiles fixes. Elles ne sont que très rarement colorées. Leur densité est en général inférieure à celle de l'eau ; les huiles essentielles de sassafras, de girofle ou de cannelle constituent une exception. Elles ont un indice de réfraction élevé et la plupart dévient la lumière polarisée. Solubles dans les solvants organiques usuels, elles sont liposolubles. Entraînables à la vapeur d'eau, elles sont très peu solubles dans l'eau ; néanmoins elles le sont suffisamment pour communiquer à celle-ci une odeur nette.

VI. COMPOSITION CHIMIQUE [40]

Les huiles essentielles sont des mélanges complexes et variables de constituants qui appartiennent, de façon quasi-exclusive, à deux groupes caractérisés par des origines biogénétiques distinctes : le groupe des terpénoïdes d'une part et le groupe des composés aromatiques dérivés du phénylpropane (beaucoup moins fréquent) d'autre part.

a. Les terpénoïdes

Les terpénoïdes rencontrés dans les huiles essentielles sont les terpènes les plus volatils c'est-à-dire ceux dont la masse moléculaire n'est pas trop élevée : ce sont les mono et sesquiterpènes.

Les monoterpènes

Les carbures monoterpéniques sont presque toujours présents. Ils peuvent être acycliques (myrcène, ocimène...), monocycliques (α et γ -terpinène, p-cymène...) ou bicycliques (pinène, camphène, sabinène...). Ils constituent parfois plus de 90% de l'huile essentielle (citrus, térébenthines). En plus de ces carbures, plusieurs molécules fonctionnalisées sont rencontrées telles que :

- les alcools* : ils peuvent être acycliques (géraniol, linalol...), monocycliques (menthols, α -terpinéol, 1-terpinène-4-ol...), bicycliques (bornéol, fenchol...);
- les aldéhydes* : le plus souvent ils sont acycliques (géraniol, néral, citronellal...);
- les cétones* : acycliques (tagétone), monocycliques (menthone, carvone...), bicycliques (camphre, fenchone, thuyones...);
- les esters* : pouvant être acycliques (acétate ou propionate de linalyle, acétate de citronellyle); monocycliques (acétate de menthyle...), bicycliques (acétate d'isobornyle);
- les éthers* : cinéole (appelé également eucalyptol);
- les peroxydes* : ascaridole;
- les phénols* : thymol, carvacrol.

Lorsque la molécule est optiquement active, les deux énantiomères sont le plus souvent présents dans des plantes différentes : (+)- α -pinène de *Pinus palustris*, et (-)- β -pinène de *P. caribea* et de *P. pinaster*; (-)-linalol de la coriandre, (+)-linalol de certains camphriers ; dans certains cas, c'est le racémique qui est le plus fréquemment rencontré : le (\pm)-citronellol est assez répandu.

Les sesquiterpènes

Les mêmes familles chimiques rencontrées dans la série des monoterpènes se retrouvent dans cette série : les carbures (β -bisabolène, β -caryophyllène...), les alcools (farnésol, carotol...),

les cétones (nootkatone, β -vétivone...), les aldéhydes (sinensals...), les esters (acétate de cédryle...).

b. Les composés aromatiques

Les composés aromatiques dérivés du phénylpropanes ($C_6 - C_3$) sont beaucoup moins fréquents que les précédents. Ce sont très souvent des allyl- et propénylphénols, parfois des aldéhydes, caractéristiques de certaines huiles essentielles d'*Apiaceae* (anis, fenouil, persil...): anéthole, anisaldéhyde, apiole, méthyl - chavicol..., mais aussi de celles de la girofle, de la muscade, de l'estragon, de l'acore, des cannelles... (eugénol, myristicine, asarones, cinnamaldéhyde,...). Des composés en C_6-C_1 comme la vanilline ou l'anthranilate de méthyle peuvent être également rencontrés dans les huiles essentielles.

c. Les composés d'origines diverses

Selon le mode de récupération utilisé, les huiles essentielles peuvent renfermer divers composés aliphatiques, généralement de faible masse moléculaire, entraînés lors de l'hydrodistillation : carbures (linéaires et ramifiés, saturés ou non), acides (C_3 à C_{10}), alcools, aldéhydes, esters acycliques, lactones.

Dans les concrètes, il n'est pas rare de trouver des produits de masse moléculaire plus importante non entraînés à la vapeur d'eau : homologues des phénylpropanes, diterpènes, coumarines etc.

VII. FACTEURS DE VARIABILITE DES HUILES ESSENTIELLES [40]

Les facteurs responsables de la variabilité des huiles essentielles sont généralement au nombre de quatre : l'existence de chimiotypes, l'influence du cycle végétatif, des facteurs extrinsèques et du procédé d'obtention.

a. L'existence des chimiotypes

Les chimiotypes, ou races chimiques, sont très fréquents chez les plantes à huiles essentielles. L'un des exemples les plus démonstratifs est celui du thym (*Thymus vulgaris*) de la Méditerranée occidentale qui présente sept chimiotypes différents : six dans les garrigues du sud de la France et un en Espagne. Le même phénomène s'observe pour d'autres espèces du genre *Thymus* mais aussi pour d'autres *Lamiaceae*.

b. L'influence du cycle végétatif

Pour une espèce donnée, la proportion des différents constituants d'une huile essentielle peut varier de façon importante tout au long du développement. Ainsi, pour la coriandre par exemple, la teneur en linalol est 50% plus élevée dans le cas du fruit mûr que dans celui du fruit vert.

c. L'influence des facteurs extrinsèques

Il s'agit là de l'incidence des facteurs de l'environnement et des pratiques culturales. La température relative, la durée totale d'insolation et le régime des vents exercent une influence directe, surtout chez les espèces qui possèdent des structures histologiques superficielles de stockage. Lorsque la localisation est plus profonde, la qualité est beaucoup plus constante. Par exemple, dans le cas de la menthe poivrée, les jours longs et les nuits tempérées conduisent à

des rendements en huile essentielle plus élevés et à une augmentation de la teneur en menthofurane. Au contraire, les nuits froides favorisent la formation de menthol.

Les pratiques culturales sont également déterminantes sur le rendement et la qualité du produit final. L'apport d'engrais et l'influence des variations d'azote, de phosphore, et de potassium ont été étudiés pour diverses espèces. L'expérience montre qu'il n'y a pas de règle générale applicable dans tous les cas. Le régime hydrique est un autre élément fondamental, là encore et toute généralisation s'avère hasardeuse.

d. Influence du procédé d'obtention

La labilité des constituants des huiles essentielles explique que la composition du produit obtenu par hydrodistillation est souvent différente de celle du mélange de constituants initialement présents dans les organes sécréteurs du végétal. Au cours de l'hydrodistillation, l'eau, l'acidité et la température peuvent induire l'hydrolyse des esters mais aussi des réarrangements, des isomérisations, des racémisations, des oxydations etc.

VIII. PROPRIETES PHARMACOLOGIQUES DES HUILES ESSENTIELLES [40]

Il arrive souvent que l'on confonde l'activité d'une huile essentielle avec celle de la plante dont elle est issue. Il faut savoir qu'une telle superposition n'est que rarement possible. Ainsi, l'huile essentielle de romarin est antibactérienne alors que l'infusé de la même espèce est traditionnellement utilisé pour le traitement symptomatique de troubles digestifs divers.

Par ailleurs, si l'on peut étudier et décrire les effets biologiques et/ou pharmacologiques d'un monoterpène, d'un sesquiterpène ou d'un alkylbenzène purs, il est difficile, parfois impossible, de parler de pharmacologie d'une huile essentielle c'est à dire d'un mélange.

L'éventail des propriétés attribuées (et parfois expérimentalement démontrées) aux huiles essentielles est assez large ; cependant quelques propriétés fondamentales se dégagent parmi lesquelles nous pouvons citer : le pouvoir antiseptique, les propriétés spasmolytiques, sédatives et irritantes.

IX. TOXICITE DES HUILES ESSENTIELLES [40]

La toxicité chronique des huiles essentielles est assez mal connue ; on connaît par contre beaucoup mieux le risque de toxicité aiguë lié à une ingestion massive, en particulier la neurotoxicité des huiles essentielles à thuyone (thuya, absinthe, sauge officinale, tanaïsie) ou à pinocamphone (hysope) : ces cétones induisent des crises épileptiformes et tétaniformes, des troubles psychiques et sensoriels nécessitant l'hospitalisation.

Cette toxicité non négligeable conduit à adopter une attitude prudente face aux pratiques telles que l'aromathérapie lorsqu'elles utilisent des huiles essentielles pures et à fortes doses, par voie orale et à fortiori en mélange.

X. PROCEDES D'OBTENTION

Plusieurs procédés sont utilisés pour récupérer les huiles essentielles, les concrètes et les résinoïdes. Parmi ces procédés, nous pouvons citer l'entraînement à la vapeur d'eau, l'hydrodistillation, l'hydrodiffusion, l'expression des épicarpes de citrus, l'extraction à l'aide

de solvants organiques volatils et l'extraction par les gaz supercritiques. Ces procédés seront explicités au chapitre relatif à l'extraction.

XI. UTILISATION DES HUILES ESSENTIELLES [40]

L'industrie du parfum est le débouché principal des huiles essentielles, des concrètes, des absolues et autres résinoïdes. La cosmétologie et le secteur des produits d'hygiène sont également des consommateurs, même si le coût souvent élevé des produits naturels conduit à privilégier les produits synthétiques.

Certaines huiles essentielles sont aussi utilisées dans l'industrie pharmaceutique, en particulier dans le domaine des antiseptiques externes, et plus généralement pour l'aromatisation des formes médicamenteuses destinées à être administrées par voie orale. Les huiles essentielles constituent également le support d'une thérapie particulière : l'aromathérapie.

Les huiles essentielles trouvent également des applications dans diverses industries telles que les industries agro-alimentaires (tous les secteurs alimentaires sont consommateurs: boissons non alcoolisées, confiserie, produits laitiers, soupes, sauces, snacks, boulangerie sans oublier la nutrition animale), et les industries chimiques qui utilisent des isolats (substances pures isolées des huiles essentielles) comme matière première pour la synthèse de principes actifs médicamenteux, de vitamines, de substances odorantes etc. Les isolats sont également utilisés en parfumerie.

XII. CONSERVATION DES HUILES ESSENTIELLES [40]

La relative instabilité des molécules constitutives des huiles essentielles rend leur conservation difficile ; de ce fait, les possibilités de dégradation sont nombreuses. Il est possible de limiter celles-ci en utilisant des flacons de faible volume en aluminium, en acier inoxydable ou en verre brun, entièrement remplis et fermés de façon étanche, stockés à basse température, ou conservés sous atmosphère d'azote. Il est possible de recourir à l'adjonction d'antioxydants.

Chapitre III

L'Huile Essentielle de *Romarin*

III L'HUILE ESSENTIELLE DE *ROMARIN*

L'huile essentielle de romarin était déjà connue des savants arabes du Moyen Age, mais c'est Raymond Lulle qui en 1330 l'isola pour la première fois [134]. Plus tard, elle a été produite dans divers pays : Algérie, Espagne, France, Grèce, Italie, Maroc, Portugal, Russie, Tunisie et Yougoslavie. Elle est extraite par entraînement à la vapeur d'eau des feuilles ou du mélange de feuilles et de tiges.

Plusieurs aspects pouvant influencer sur le rendement, les propriétés physico-chimiques et la composition chimique de l'huile essentielle, ont été étudiés. Parmi ces aspects, nous pouvons citer la durée de traitement, l'état des tiges et / ou des feuilles, l'appareillage et les conditions opératoires de l'entraînement à la vapeur d'eau.

Certaines suppositions portent à croire que l'entraînement à la vapeur du mélange des tiges et des feuilles donne une huile plus riche en camphre que celle obtenue de l'extraction des tiges seules ; cependant cela n'a pas été prouvé. Il est fort probable que la teneur en camphre dépend de l'âge de la plante. Les plantes âgées ont des tiges lignifiées donnant une huile essentielle plus riche en camphre que les plantes jeunes [12]. Rasmussen et Coll. [126] trouvent que les feuilles de jeunes plantes donnent plus d'huile (1,5%) que les feuilles de plantes âgées qui n'en contiennent que 0,5%. De plus, ils constatent que la teneur en camphre des parties supérieures des feuilles âgées est de 10% supérieure à celles des parties inférieures de ces feuilles ; la teneur en monoterpènes varie, quant à elle, inversement. L'huile essentielle obtenue par entraînement à la vapeur des feuilles seulement est de très bonne qualité.

Dans la majorité des pays, l'entraînement à la vapeur d'eau est réalisé sur la plante fraîche (tiges et feuilles) ; par contre, en Yougoslavie l'huile est extraite de la plante séchée et généralement seules les feuilles sont utilisées. Dans le tableau I sont donnés les rendements en huile essentielle obtenus à partir de l'entraînement à la vapeur d'eau de différentes parties de la plante.

Tableau I : Influence de l'état et de la nature du matériel végétal sur le rendement en huile essentielle

Matière végétale	Rendement (%)	Origine
Feuilles sèches [23]	2,00	France
Fleurs [23]	1,40	France
Plante fraîche [112]	0,60 - 0,75	Espagne
Plante fraîche [69]	0,60 - 1,00	Espagne
Plante fraîche cultivée [12]	0,53 - 0,58	Espagne
Plante sauvage [12]	0,57	Espagne
Feuilles fraîches [153]	1,27 - 1,67	Yougoslavie
Feuilles sèches [153]	1,44 - 2,57	Yougoslavie
Feuilles jeunes [126]	1,50	Yougoslavie
Feuilles âgées [126]	0,50	Yougoslavie

I. LES EXTRACTEURS D'HUILE ESSENTIELLE

Trois types d'appareillage décrits par Guenther [78], Gildmeister et Hoffmann [68] et Gil Montero [69] ont été utilisés pour l'extraction de l'huile essentielle de romarin.

La méthode la plus ancienne est l'hydrodistillation où la plante sèche est immergée dans l'eau puis l'ensemble est chauffé. Les rendements obtenus sont relativement faibles, généralement inférieurs à 0,5%. Ce procédé n'est pas coûteux.

La seconde méthode utilisée est l'entraînement à la vapeur d'eau. L'appareillage comprend un double fond où la matière végétale, disposée sur une grille, n'est pas en contact avec l'eau. Ce type d'appareillage est utilisé jusqu'à présent en Espagne. Les rendements obtenus varient entre 0,5 et 1%.

La troisième méthode est plus moderne. L'extraction est réalisée avec de la vapeur d'eau sous pression, entre 2 et 3 atmosphères. Les rendements varient de 1 à 1,5% pour la plante fraîche et de 1,5 à 2,5% pour les feuilles sèches.

Les conditions opératoires de l'entraînement à la vapeur d'eau influent énormément sur le rendement et les qualités olfactives de l'huile. La durée d'extraction mentionnée dans la littérature varie entre 1,5 et 4 heures. Une distillation prolongée entraîne une augmentation de la teneur des sesquiterpènes dans l'huile et les qualités olfactives de celle-ci ne sont pas très appréciées. Des rendements obtenus pour différents temps de traitement sont donnés dans le tableau II [12, 126].

Tableau II : Influence de la durée de distillation sur le rendement en huile essentielle de romarin

Durée de traitement (heures)	Rendement (%)	Origine
1,5 [21]	0,38 - 0,50	France
3 - 4 [112]	0,60 - 0,75	Espagne
2 - 3 [69]	0,6 - 1,0	Espagne
1,5 [53, 75, 76]	82% de l'huile	Yougoslavie
0,5 [53, 75, 76]	15% de l'huile	Yougoslavie

Par ailleurs, ces travaux [12, 126] ont montré qu'il existe une relation entre les dimensions du distillateur, la quantité de matière végétale, la quantité d'eau, la durée de distillation et le rendement en huile essentielle. A titre d'exemple, l'entraînement à la vapeur d'eau de 300 kg de plante fraîche dans un distillateur ayant une capacité de 1000 litres et en utilisant 30 litres d'eau pendant 2 heures donne 1,5 à 2 kg d'huile soit 0,5 à 0,7%.

II. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES [23]

Autrefois et jusqu'à 1960, ces propriétés étaient utilisées pour détecter les huiles naturelles et celles reconstituées. Actuellement, des techniques plus modernes sont utilisées. Généralement les propriétés physico-chimiques répondent aux observations suivantes :

- la densité des huiles à forte teneur en monoterpènes est faible ;
- le pouvoir rotatoire varie entre -8° et $+25^\circ$; il dépend généralement de la rotation du α -pinène, du camphène et du camphre. Une teneur élevée en 1,8-cinéole diminue le pouvoir rotatoire ;
- l'indice de réfraction dépend de la teneur des monoterpènes et de leurs dérivés oxygénés. Une teneur élevée en monoterpènes entraîne un indice de réfraction élevé. Par contre une teneur élevée en dérivés oxygénés produit l'effet inverse ;
- la solubilité dans l'éthanol à 80% dépend principalement de la teneur totale en hydrocarbures aliphatiques, mono et sesquiterpéniques. Plus leur teneur est élevée, plus faible est la solubilité de l'huile ;
- l'indice d'acide est généralement inférieur à 3 ;
- l'indice d'alcool varie entre 5 et 50, ce qui correspond à une variation de 2 à 20% d'alcools monoterpéniques, souvent calculée par rapport au bornéol, alcool monoterpénique le plus important dans l'huile essentielle de romarin. Les autres constituants de cette famille influent également sur cet indice ;
- L'indice d'ester correspond à la quantité d'acétate monoterpéniques et particulièrement l'acétate de bornyle dont la concentration varie en général entre 1 et 10% (exceptionnellement une teneur de 18% a été observée).

III. COMPOSITION CHIMIQUE

La composition chimique de l'huile essentielle de romarin est simple. Cependant, elle peut être complexe. En effet, selon le seuil de détection fixé, le nombre de constituants détectés varie.

- Si le seuil de détection est inférieur à 1 pour mille, il est possible de détecter 50 constituants.
- Si le seuil de détection est inférieur à 1 ppm (partie par million), 100 constituants peuvent être détectés.
- Si le seuil de détection est inférieur à 1 ppb (partie par billion), environ 200 constituants sont détectés.

La composition chimique des huiles essentielles de romarin varie beaucoup [12, 50, 74, 92]. Ces variations peuvent être dues à :

- des espèces différentes de romarin ;
- des caractéristiques intraspécifiques ;
- des conditions climatologiques et environnementales ;

- l'âge et les parties de la plante ;
- la période de cueillette de la plante ;
- la méthode d'extraction.

Le nombre approximatif des constituants ainsi que le pourcentage des différents groupes de composés sont donnés dans le tableau III.

Tableau III : Nombre et pourcentage approximatifs des constituants et des groupes de composés présents dans l'huile essentielle de romarin

Type de composés	Nombre approximatif de composés	Pourcentage approximatif
Composés aliphatiques	10 - 20	0,5 - 1,0
Monoterpènes	20 - 25	40 - 55
1,8-cinéole	1	20 - 50
Alcools monoterpéniques	5 - 10	5 - 10
Acétates monoterpéniques	2 - 5	2 - 12
Monoterpènes carbonylés	5 - 10	5 - 20
Sesquiterpènes	15 - 20	2 - 6
Sesquiterpènes oxygénés	5 - 10	1 - 2
Composés aromatiques	5 - 10	0,5 - 1,0
Composés à l'état de traces	5 - 10	0,5

Dans leurs travaux Granger et Coll. [74], mentionnent qu'il existe trois types d'huile essentielle de romarin et qui sont :

- type à 1,8-cinéole caractérisant les huiles d'Italie, du Maroc et de Tunisie ;
- type à camphre et bornéol caractérisant l'huile d'Espagne ;
- type à α -pinène et verbénone caractérisant les huiles d'Algérie et de Corse.

Les résultats de ces analyses sont rapportés dans le tableau IV.

Tableau IV : Constituants majoritaires de l'huile essentielle de romarin de diverses régions

Origine (nombre d'analyses)	α -pinène	verbénone	camphre	bornéol	1,8-cinéole
France (17)	12,5	5,5	25	6,3	18,5
Italie (3)	10	traces	11	6,3	44
Maroc (1)	12	traces	15	5	40
Tunisie (3)	11	2	10	7,3	48
Espagne (6)	21	3	17,5	3	23
Portugal (1)	12	traces	9	traces	14
Algérie (1)	26	22	8	4	traces
Corse (3)	24	27	3	2	6
Yougoslavie (1)	22	traces	13	7	32
Grèce (1)	23	traces	7	traces	28

En se basant sur ces résultats, il est possible de conclure qu'il existe en fait deux principaux types d'huile essentielle de romarin : l'un ayant des concentrations élevées en 1,8-cinéole et l'autre caractérisé par de faibles teneurs en 1,8-cinéole.

La composition chimique de l'huile essentielle de romarin de diverses régions est donnée dans les tableaux V, VI et VII. Qualitativement, elle est en accord avec les données de la littérature.

Tableau V : Composition chimique de l'huile essentielle de romarin d'Espagne

Composés	[12]	[56]	[139]	[132]	[63]
Monoterpènes	46,1 (a)	47,3	47,2	47,1	44,4
tricyclène	---	---	---	---	0,4 (d)
α -thuyène	0,6	---	---	---	---
α -pinène	24,5	26,0	22,7	24,5	21,6
camphène	10,0	9,0	8,3	9,9	7,7
β -pinène		0,5	5,8	0,7	3,7
sabinène	}7,2	---	---	+	0,1
Δ_3 -carène	---	---	---	---	0,1
myrcène	1,1	5,0	3,0	5,1	2,1
Z- et E- β -ocimène	---	1,3	---	---	---
α -phellandrène	0,3	---	---	0,1	0,2
α -terpinène	+	---	---	0,5	0,2
limonène	+(a)	3,0	3,5	4,3	5,3
β -phellandrène	---	---	---	---	+(f)
γ -terpinène	0,7	---	---	0,2	0,4
para-cymène	1,1	2,0	3,9	2,7	2,5
terpinolène	0,6	0,5	---	0,1	0,5
1,8-cinéole	19,8 (a)	21,0	30,0	19,5	22,8 (f)
Alcools monoterpéniques	5,5	2,2	6,6	16,8	4,6
bornéol	3,1	1,2	2,5	---	1,4
α -terpinéol	1,1	---	1,2	1,8	0,9
δ -terpinéol	---	---	---	---	---
terpinène-4-ol	0,8	---	2,1 (b)	0,9	1,4
linalol	0,5	1,0	0,8	14,1 (x)	0,9
acétate de bornyle	3,6	3,3	+(c)	---	0,5
camphre	20,0	13,0	13,2 (c)	0,1 (x)	21,6
verbénone	1,2	1,5	0,6	---	---
thuyone	---	---	---	0,1	---
Sesquiterpènes	1,8	0,1	1,3	0,9	---
caryophyllène	1,8	---	1,3	0,9	---
α -humulène	---	---	+(b)	---	---
α -bisabolène	---	0,1	---	---	---

Légende :

(a) : limonène + 1,8-cinéole

(b) : terpinène-4-ol + α -phellandrène

(c) : acétate de bornyle + camphre

(d) : moyenne de deux analyses

(e) : α -thuyène + α -pinène

(f) : β -phellandrène + 1,8-cinéole

(x) : possibilité de présence de camphre et de linalol

Tableau VI : Composition chimique de l'huile essentielle de romarin de France

Composés	[95]	[139]	[94]	[132]	[74]
Monoterpènes	24,7	27,8	29,8	35,3	32,5
Tricyclène	---	---	+	---	---
α -thuyène	+	---	+	---	---
α -pinène	12,5	10,4	11,4	17,2	12,5
camphène	4,0	4,2	4,5	6,8	8,0
β -pinène	1,3	7,6	7,8	0,6	4,0
sabinène	---	---	+	+	---
Δ_3 -carène	---	---	+	---	---
myrcène	1,3 (a)	1,4	1,2	2,6	4,0
Z- et E- β -ocimène	---	---	+	---	---
α -phellandrène	---	---	+	0,1	---
α -terpinène	0,4	---	---	0,7	---
limonène	3,0	2,1	2,9	3,4	2,0
β -phellandrène	---	---	---	---	---
γ -terpinène	0,4	---	+	1,1	---
γ -terpinène	1,8	2,1	2,0	2,7	2,0
para-cymène	---	---	+	0,1	---
terpinolène	---	---	+	---	---
α -p-diméthylstyrène	---	---	+	---	---
1,8-cinéole	47,0	49,2	41,0	20,5	18,5
Alcools monoterpéniques	6,2	7,2	5,8	21,5 (i)	6,3
Bornéol	4,0 (b)	3,1	---	---	6,3
α -terpinéol	+(b)	1,6	}5,8 (h)	3,0	---
δ -terpinéol	0,9	1,6 (e)	+	---	---
terpinène-4-ol	1,3	---	---	1,2	---
linalol	+(c)	0,9	---	17,3 (i)	---
Acétate de bornyle	0,9	+(f)	1,3	---	---
Camphre	10,7	13,2	10,4	0,1 (i)	25,0
Verbénone	+	+	---	---	5,5
Carvone	0,4 (d)	---	---	---	---
Thuyone	---	---	---	0,3	---
Sesquiterpènes	8,8	2,9	5,2	1,8	5,0
Caryophyllène	4,9	2,9	4,8	1,7	4,0
α -humulène	+(b)	+(e)	+	---	1,0
copaène	0,6	---	0,15	0,1	---
γ -muurolène	3,1	---	0,15	---	---
β -bisabolène	+(d)	---	0,04	---	---
autres composés	+	---	0,06	---	---

Légende :

(a) : Δ_3 -carène + myrcène(b) : bornéol + α -terpinéol

(c) : linalol + camphre

(d) : carvone + β -bisabolène(e) : δ -terpinéol + α -humulène

(f) : acétate de bornyle + camphre

(h) : bornéol + α -terpinéol

(i) : linalol + camphre

Tableau VII : Composition chimique de l'huile essentielle de romarin de différentes origines

Composés	Italie [58]	Yougoslavie [75]	Yougoslavie [76]	Grèce [143]	Egypte [90]
Monoterpènes	53,6	37,6	43,6	14,7	60,3
Tricyclène	---	---	+	---	---
α -thuyène	---	---	+	---	---
α -pinène	32,3	22,4	26,5	10,3	13,7
camphène	8,9	4,7	8,2	4,0	19,2
β -pinène	3,8	3,7	2,0	---	4,0
sabinène	---	---	+	---	6,4
Δ_3 -carène	---	---	---	---	---
myrcène	4,7	3,4	1,3	---	10,2
Z- et E- β -ocimène	---	---	---	---	---
α -phellandène	---	---	0,1	---	---
α -terpinène	---	---	0,3	---	---
limonène	3,9	2,8	2,2	0,4	---
β -phellandène	---	---	---	---	4,5
γ -terpinène	---	0,7	0,6	---	---
para-cymène	+(a)	1,9	1,8	---	2,3
terpinolène	---	---	0,3	---	---
1,8-cinéole	17,0	39,2	28,3	51,2	19,2
Alcools monoterpéniques	10,5	12,8	9,0	5,1	6,5
bornéol	4,4	12,8 (b)	4,5	4,7	5,4
α -terpinéol	---	---	2,3	---	---
δ -terpinéol	---	---	2,1	---	---
terpinène-4-ol	5,2	---	0,1	---	---
linalol	0,9	+(c)	---	0,4	1,0
géraniol	---	---	---	---	0,1
acétate de bornyle	11,8	7,3 (d)	2,4	---	2,0
acétate de linalyle	---	0,2	---	---	1,4
acétate de fenchyle	---	0,1	---	---	---
camphre	5,4	12,3 (c)	11,6	5,5	3,2
verbène	---	---	---	---	---
Sesquiterpènes	---	---	3,9	---	---
caryophyllène	---	---	3,4	---	---
α -humulène	---	---	0,5	---	---

Légende :

(a) : para-cymène + 1,8-cinéole

(b) : bornéol et autres alcools

(c) : linalol + camphre

(d) : bornéol et autres esters

IV. PROPRIETES OLFACTIVES ET APPLICATIONS

Selon Guenther [78], l'huile essentielle de romarin de Dalmatie (Yougoslavie) a une odeur plus fine que celle d'Espagne. La cause serait probablement due au fait que cette huile est extraite des feuilles seulement alors que celle d'Espagne est obtenue de la distillation de toutes les parties aériennes de la plante (feuilles, tiges jeunes et tiges ligneuses). Par ailleurs, l'huile de France a une odeur plus raffinée que celle d'Espagne.

La teneur en bornéol de l'huile essentielle de Tunisie est beaucoup plus importante que celles d'Espagne, de Dalmatie et de France, ce qui semble être la cause de son odeur plus raffinée.

Concernant les applications de l'huile essentielle de romarin, Guenther [78] rapporte qu'elle est utilisée dans des préparations et comme ingrédient dans la fabrication des mousses et des pommades. Une grande partie de l'huile essentielle de romarin sert à parfumer les savons, les désodorisants et à dénaturer l'alcool destiné à la parfumerie.

En raison de leur goût âpre et de leur prix bas, les huiles essentielles du Maroc et d'Espagne sont utilisées dans l'industrie du savon. L'huile de Dalmatie plus chère, est utilisée dans l'assaisonnement de plusieurs sortes d'aliments tels que les viandes, les saucisses, les soupes et les sauces de table. Elle est également utilisée, ainsi que certains lots d'huile de Tunisie et d'Espagne, comme condiment en remplacement des feuilles sèches.

Gildmeister et Hoffman [68] rapportent que l'huile essentielle de romarin est aussi bien utilisée en médecine qu'en parfumerie où elle rentre dans la composition de parfums coûteux. Elle sert également à parfumer les savons et les insecticides.

Garcia Araez [66] décrit l'huile essentielle de romarin comme un liquide incolore ou légèrement jaune-verdâtre. Elle est caractérisée par une odeur camphrée pénétrante, raison pour laquelle il la classe parmi les huiles pastorales très utilisées dans la préparation des eaux de Cologne et de toilette.

Gil Montero [69] et Poucher [122] mentionnent dans leurs travaux les utilisations et les applications de l'huile essentielle de romarin ainsi que des formulations de parfums.

Lawrence [95] rapporte que l'huile essentielle obtenue des feuilles séchées de romarin est très recherchée dans l'industrie des parfums car elle a perdu sa note herbacée et son odeur boisée.

V. RECONSTITUTION DE L'HUILE ESSENTIELLE DE ROMARIN

Plusieurs travaux [68, 78, 95] visant à reconstituer ou à composer une huile essentielle de romarin d'une origine particulière ont été menés en mélangeant des huiles essentielles et/ou des terpènes principalement le α -pinène, le 1,8-cinéole, le bornéol et son acétate, le camphre et la verbénone.

La reconstitution chimique d'une huile originale semble facile ; cependant, la reproduction des propriétés olfactives naturelles est extrêmement difficile et pratiquement impossible. Aussi la meilleure des reproductions de l'huile essentielle revient plus chère que le produit naturel.

VI. PRODUCTION ET MARCHE DE L'HUILE ESSENTIELLE DE ROMARIN

Selon Schimmel [23], la production en huile essentielle de romarin en 1933 était de 70 à 100 tonnes en Espagne, 10 à 15 tonnes en Dalmatie (Yougoslavie), 0,5 à 10 tonnes en France et 1,5 tonnes en Italie.

Schimmel [23] et Fatter [60] rapportent que la production de l'huile essentielle de romarin en Tunisie a baissé de 45 tonnes en 1937 à 2 tonnes en 1943, puis elle a augmenté à 20 tonnes en 1948. La production mondiale de l'huile essentielle de romarin ainsi que ses caractéristiques pour cette année là est publiée par Trabaud [150].

En 1947, Girard [70] publie un article où il relate les conditions permettant d'inclure les concrètes et les absolues à l'huile essentielle de romarin.

En Espagne, avant la guerre civile (1931-1935), la production de l'huile essentielle de romarin était estimée entre 60 et 150 tonnes par année. Durant cette guerre, la production chuta à 10 tonnes puis elle augmenta à 175 tonnes durant la seconde guerre mondiale [23, 78].

Guenther [79] rapporte que la production moyenne annuelle en Espagne était de 80 tonnes durant les années quarante ; elle atteignit 150 tonnes en 1970 [118] et 200 tonnes entre 1980 et 1984.

Entre 1973 et 1980, les Etats Unis d'Amérique ont importé annuellement entre 90 et 100 tonnes d'huile essentielle de romarin et 250 tonnes de plante de romarin [96].

Entre 1980 et 1984, la consommation mondiale d'huile essentielle de romarin était estimée entre 400 et 500 tonnes réparties comme suit : entre 150 et 200 tonnes pour l'Europe de l'ouest, 100 à 150 tonnes pour les USA et entre 100 et 150 tonnes pour le reste du monde.

Selon Layman [97], le marché des huiles essentielles à l'échelle mondiale dégage un chiffre d'affaire annuel d'un milliard de dollars, celui des compositions aromatiques (l'art de mise en oeuvre des matières premières), est de 3,5 milliards de dollars. Depuis 1983, la croissance de ce marché est de l'ordre de 300 millions de dollars par an [19].

Chapitre IV

L'Etat de l'Art de l'Extraction

IV

L'ETAT DE L'ART DE L'EXTRACTION

Depuis des millénaires l'homme exploite le potentiel aromatique des végétaux. Pour ce faire, il a conçu différents procédés dont nous donnerons un aperçu, depuis le plus traditionnel jusqu'au plus novateur. Nous citerons également les méthodes extractives à visée analytique.

I. LES DIFFERENTS MODES DE PRODUCTION D'EXTRAITS VEGETAUX

I.1. Procédés mettant en jeu la vapeur d'eau

Ce type de procédé permet de produire des essences distillées ou huiles essentielles selon l'appellation normalisée. Le terme huile fait référence à leur nature lipophile qui permet de les séparer du vecteur d'extraction par simple décantation, le vocable essentielle à l'essence native originelle. En outre, en raison de modifications chimiques se produisant lors du traitement, leur composition diffère de celle de l'essence.

Il s'agit d'une co-distillation d'eau et des composés organiques volatils. Dans un système hétérogène tel que celui-ci, l'ébullition se produit lorsque la somme des tensions de vapeur des composés présents atteint la pression atmosphérique. La tension de vapeur des molécules organiques considérées étant basse, la co-distillation se fait à une température voisine de 100°C.

a. Entraînement à la vapeur d'eau

Le procédé d'entraînement direct à la vapeur d'eau consiste à soumettre le matériel végétal à l'action d'un courant de vapeur sans macération préalable. Les vapeurs saturées en composés organiques volatils sont condensées ; ceux-ci sont ensuite récupérés par décantation. Ce procédé permet de traiter les matières végétales sensibles qui pourraient souffrir d'une ébullition prolongée.

b. Hydrodistillation

Le matériel végétal est dans ce cas immergé dans l'eau portée à ébullition. Les composés volatils sont entraînés par la vapeur d'eau produite par le bain aqueux. L'huile essentielle est recueillie après décantation comme pour l'entraînement à la vapeur d'eau.

L'hydrodistillation est généralement conduite à pression atmosphérique. Cependant, pour améliorer le rapport d'entraînement (masse du corps entraîné / masse d'eau évaporée), en d'autres termes l'efficacité énergétique, l'opération peut se faire sous pression. Certaines.

matières premières, telles que les rhizomes de vétiver, sont traitées ainsi car leurs constituants ne peuvent être entraînés par la vapeur sous pression atmosphérique du fait de leur masse moléculaire. Toutefois, cette technique ne peut être utilisée pour des produits fragiles qui seraient dénaturés à une température supérieure à 100°C. Pour cette raison, la surpression instaurée est limitée à une valeur maximale de 1,5 bars au dessus de la pression atmosphérique.

c. Hydrodistillation sous micro-ondes

Cette méthode a été récemment expérimentée sur les feuilles de *Lippia sidoides* par Craveiro et coll. [149] et par Pare [117] sur la menthe poivrée et le persil commun.

Selon ces auteurs, cette technique a l'avantage de recueillir les composés aromatiques présents en très faible quantité. Par ailleurs, le temps de traitement est beaucoup plus court que pour l'entraînement à la vapeur d'eau. Toutefois aucun équipement industriel n'est à ce jour commercialisé. Il semble que ce procédé n'est pas appliqué à grande échelle en raison des difficultés de mise en oeuvre, notamment celles liées au choix de la longueur d'onde et de la fréquence sans doute spécifique des structures moléculaires cibles.

I.2. L'expression

L'expression est le seul procédé de traitement des plantes aromatiques ne mettant pas en oeuvre un fluide en phase d'extraction. Il consiste soit à exprimer les péricarpes isolément sous un courant d'eau, soit à écraser les fruits entiers entre des cylindres métalliques. Les essences, de faible densité, appelées également huiles essentielles, sont ensuite séparées de la phase aqueuse (eau d'entraînement ou jus de fruit) par centrifugation.

L'expression à froid répond à la double particularité des huiles essentielles d'hésperidées. D'une part, celles-ci sont principalement constituées d'hydrocarbures terpéniques peroxydables et polymérisables, donc sensibles aux températures d'hydrodistillation. D'autre part, elles sont localisées dans un péricarpe poreux aisément détruit. De ce fait, elles sont récupérées par simple action mécanique.

I.3. Les techniques d'extraction

a. L'enfleurage

Cette technique doit son nom au fait qu'elle est réservée aux fleurs, organes les plus fragiles des plantes. Elle consiste à pratiquer une diffusion des composés odorants dans une masse de matière grasse animale. Si le procédé se fait à froid, il s'agit d'une extraction par enfleurage. Si par contre l'opération se pratique à chaud, les graisses étant fondues au bain marie (50 - 70°C), la technique est appelée digestion.

En raison de son coût, ce procédé classique et ancien n'est plus utilisé. En effet, d'une part, la diffusion est lente et d'autre part, il est nécessaire de renouveler plusieurs fois les pétales pour obtenir des pommades concentrées. Enfin, il faut ensuite séparer les composés odorants extraits de leur charge grasse.

b. L'extraction par solvant organique volatil

Ce procédé est le plus pratiqué avec l'hydrodistillation. Le principe consiste à épuiser la matière première de ses constituants odorants au moyen d'un solvant, puis à éliminer celui-ci de l'extrait par évaporation sous vide.

c. L'extraction par gaz liquéfié ou par fluide supercritique

Ce procédé consiste à utiliser le vecteur d'extraction sous forte pression (état critique ou supercritique). La séparation de l'extrait a lieu en phase gazeuse, donc par simple séparation gaz-liquide. Le solvant est recyclé en boucle fermée par interposition d'échangeurs de chaleur, d'un compresseur et d'un détendeur afin de porter le solvant à l'état désiré à chaque stade du processus. Selon les objectifs du traitement, les propriétés extractives (diffusivité) et solvantes (masse volumique, polarité) sont modifiées au cours du processus en jouant sur les valeurs de la pression et de la température.

L'avantage de cette méthode est sans doute l'élimination du solvant par simple décompression. De plus, l'extraction se fait à de basses températures, non agressives pour les constituants les plus fragiles, d'où l'intérêt croissant qu'elle suscite. Le solvant le plus fréquemment utilisé est le dioxyde de carbone en raison de ses pression et température critiques peu élevées. En outre, il offre les avantages de l'innocuité, l'inertie et l'ininflammabilité ; il ne génère aucun résidu toxique et son prix est bas. Enfin, il intéresse les aromatisateurs car il se comporte comme un solvant apolaire. Son spectre d'extraction est comparable à celui de l'hexane couramment employé pour la production de matières premières aromatiques.

II. TECHNIQUES EXTRACTIVES A VISEE ANALYTIQUE

II.1. Capture d'effluve ou d'espace de tête

Cette technique très récente est utilisée pour étudier les compositions odorantes les plus volatiles et les plus délicates [20, 148] s'échappant naturellement de la plante. Elle permet d'obtenir les informations les plus proches de l'état naturel et de suivre l'évolution chimique des effluves au cours de la maturation sans malmener ni détruire la plante ou son organe soumis à l'analyse.

Pour ce faire, trois techniques sont utilisées. Toutes mettent en oeuvre une première phase identique qui consiste à balayer la matière première par un courant gazeux. Par contre, le procédé de récupération des composés volatils entraînés varie d'une méthode à l'autre.

1. L'absorption permet de retenir les composants volatils par barbotage du courant gazeux dans un solvant. Pour séparer des fractions chimiques, une succession de solvants de différentes natures peut éventuellement être utilisée.
2. La méthode cryogénique provoque la condensation des composés volatils dans une série de pièges réfrigérés.
3. L'adsorption sur solide consiste à faire passer le courant gazeux inerte (azote, hélium) à travers un lit d'adsorbant, tel que le XAD-4 (polystyrène) ou le TENAX (polyoxyde de para-diphényl-2,6-phénylène), conditionné dans une colonne. Les composés volatils sont ensuite récupérés par désorption thermique ou par élution au moyen d'un solvant organique.

II.2. Distillation extractive

Ce procédé a été conçu par Likens et Nickerson qui ont donné leurs noms aux appareillages utilisés à cet effet [91, 100]. Il consiste à mettre en oeuvre deux fluides à contre-courant, d'une part l'eau et d'autre part un solvant organique apolaire tel que le pentane, l'hexane ou le dichlorométhane. L'eau est destinée à entraîner les composés volatils par co-distillation, le

solvant à les solubiliser. La géométrie de l'appareil est telle que la vapeur d'eau aromatisée et les vapeurs de solvant se rencontrent dans un réfrigérant où a lieu une extraction vapeur-vapeur. Au fur et à mesure de la condensation, les solvants s'écoulent dans une cohobe et se séparent en deux phases vers leur ballon générateur de vapeurs respectives permettant un cycle continu d'extraction-séparation. La position relative des deux tubulures de reflux diffère selon que la densité du solvant est supérieure ou inférieure à celle de l'eau.

Cette méthode est particulièrement utilisée pour l'étude d'une matière première détenue en quantité très réduite en vue de déterminer la composition chimique de sa fraction volatile, par exemple une concrète ou un échantillon végétal rare.

II.3. Microextraction en phase solide : SPME [149]

La microextraction en phase solide est une méthode d'analyse mise au point en 1993. Elle permet de concentrer les composés volatils et no-volatils présents dans des échantillons liquides ou gazeux avant analyse par chromatographie en phase gazeuse, chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse ou chromatographie en phase liquide.

Un dispositif de SPME est constitué d'un morceau de fibre en silice fondue imprégnée de carbowax, de phase polyacrylate ou de polydiméthylsiloxane. Ces phases peuvent être mélangées à des adsorbants solides tels que des polymères de divinylbenzène, des résines ou du carbone poreux. La fibre est fixée à un piston en acier inoxydable, à l'intérieur d'un support protecteur.

Les analyses appliquées à l'environnement sont les premières à avoir bénéficié des applications de la SPME et plus particulièrement celles relatives à l'extraction des composés organiques de l'eau. Actuellement, le champ des applications s'est élargi à d'autres domaines tels que :

- l'analyse d'agents tensio-actifs dans des applications industrielles ;
- l'analyse d'arômes des produits alimentaires ;
- l'analyse en chimie légale des échantillons d'incendies criminels ;
- l'analyse toxicologique du taux d'alcool dans le sang et des médicaments dans les urines ;
- l'analyse dans l'espace de tête des impuretés présentes à l'état de traces dans les polymères et les échantillons solides.

La SPME a plusieurs avantages :

- la réduction du temps de préparation des échantillons de 70% ;
- la réduction des volumes de solvants utilisés ;
- c'est une méthode économique. Une fibre peut être utilisée plus de 50 fois en moyenne ;
- elle est polyvalente dans la mesure où elle s'adapte à n'importe quel système chromatographique. Elle peut également être automatisée.

III. POST-TRAITEMENT DES HUILES ESSENTIELLES

En raison des applications diverses des huiles essentielles, il arrive parfois que les aromaticiens souhaitent disposer d'une fraction particulière d'une huile essentielle. Ils doivent par exemple éliminer certains constituants tels que les hydrocarbures terpéniques, ou enrichir l'essence en un constituant majeur. La distillation sous vide est alors, en général, choisie car elle permet de fractionner la composition aromatique selon les points d'ébullition des constituants tout en évitant leur dégradation. Selon les caractéristiques des composés en

présence, d'autres procédés physiques tel que le différentiel de point de fusion peuvent être utilisés.

IV. LIMITES ET INCONVENIENTS DES PROCÉDES TRADITIONNELS D'EXPLOITATION DES PLANTES AROMATIQUES

Aucun procédé de traitement des plantes aromatiques n'est universel. Chacun a ses limites et inconvénients que nous allons tenter de résumer.

IV.1. Hydrodistillation et entraînement à la vapeur d'eau

Les huiles essentielles (ou essences co-distillées à la vapeur d'eau) présentent des modifications chimiques subies par les constituants de l'essence native lors de l'hydrodistillation. Celles-ci se répercutent au niveau de l'odeur du produit qui diffère sensiblement de celle de l'essence originelle.

Pour limiter ces artefacts, Morin et Richard [113] préconisent de maintenir le pH proche de la neutralité et de minimiser la durée de traitement. Or la dégradation de la matière végétale lors de l'hydrodistillation induit la formation d'acides organiques qui portent le pH à une valeur proche de 4.

IV.2. Extraction par solvants organiques volatils

Quasiment, seule la nature du solvant peut conduire à une spécificité du résultat, la procédure d'extraction étant en général pratiquement la même, à l'exception des conditions de température. Le choix du solvant repose essentiellement sur son pouvoir de solubilisation vis à vis des molécules cibles. Généralement, un rendement maximal en composés odorants et une concentration maximale de ceux-ci dans l'isolat sont recherchés. Le solvant doit donc être capable d'extraire l'ensemble des constituants de l'essence sans toutefois avoir une action destructrice et solubilisatrice de la matrice végétale. Il doit par conséquent avoir une bonne sélectivité mais aussi une bonne capacité de pénétration cellulaire et de diffusion dans les tissus, d'autant lorsque les organes sécréteurs sont internes. A ce titre, le solvant d'extraction doit évidemment être inerte vis à vis des appareillages et des molécules cibles.

Par ailleurs, le choix du solvant est d'autant plus délicat qu'il doit tenir compte de contraintes réglementaires associées à leur toxicité, voire à leur sécurité d'emploi. La toxicité est surtout liée à la présence de traces de solvants ou de résidus de dégradation dans les extraits. Or il est quasiment impossible de les éliminer totalement en raison même de l'affinité du solvant vis à vis des molécules qu'il dissout. Elle intervient également en regard de l'opérateur qui, inévitablement, inhale des vapeurs de solvant en les manipulant. Enfin la toxicité peut s'exprimer vis-à-vis de l'environnement, de la faune ou de la flore susceptibles d'être en contact avec des rejets, ou vis-à-vis des éléments dont l'intégrité peut être menacée. La polémique sur le rôle des chlorofluorocarbones (CFC) sur la destruction de l'ozone atmosphérique illustre bien ce dernier point.

La sécurité d'utilisation est principalement rattachée aux risques d'inflammation et d'explosion encourus. A titre d'exemple l'hexane, le benzène et l'éthanol sont très inflammables, voire explosifs, alors que le dichlorométhane et le 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane (TTE) ne le sont absolument pas.

Enfin, il convient de considérer le coût d'utilisation d'un solvant, soit son prix et celui de son recyclage.

En considérant l'ensemble de ces critères de choix (sélectivité, toxicité, sécurité, coût), aucun solvant n'apparaît à priori satisfaisant. Chacun a ses inconvénients et limites d'application. La réglementation épargne à présent cette réflexion, puisqu'elle impose peu à peu, par restrictions successives l'utilisation des autres solvants, l'hexane comme solvant universel dès lors qu'il est reconnu comme solvant alimentaire en compagnie de l'éthanol. Les polarités de ces deux solvants étant très éloignées, par conséquent le choix s'impose selon le type d'application.

D'une manière plus générale, le choix d'une technique d'exploitation des plantes aromatiques doit être adapté aux composés spécifiquement recherchés. En principe, il ne dépend pas du type d'organe utilisé : feuille, fleur, bois, graine ou fruit, racine ou rhizome, à l'état sec ou à l'état frais. Ceux-ci peuvent être traités par entraînement à la vapeur d'eau, hydrodistillation, solvant volatil ou fluide à l'état supercritique. L'option dépend du type de produit souhaité ou de la nature chimique des molécules odorantes cibles.

2^{ème} Partie

**Procédés
d'Extraction**
*Résultats Expérimentaux
et Discussion*

Chapitre V

Localisation des Dépôts d'Huile Essentielle

V LOCALISATION DES DEPOTS D'HUILE ESSENTIELLE

Selon Perrot [121], l'huile essentielle de romarin est produite par des poils sécréteurs irrégulièrement ramifiés, abondants à la face inférieure et quelques rares poils unicellulaires courts à la face supérieure des feuilles. Des glandes uni et pluricellulaires sont également signalées à la surface des feuilles et des tiges.

Afin de confirmer cela et de pouvoir expliquer les phénomènes qui régissent les différents procédés d'extraction étudiés, nous avons tenté de localiser les dépôts d'huile essentielle dans le végétal. Pour cela, des coupes ont été réalisées sur des échantillons de romarin provenant de la région des Portes de Fer dans les Bibans (Wilaya de Bordj-Bou-Arréridj) et de la région de Nice dans le Sud de la France.

Les observations des coupes de tige et de feuille ont été effectuées à l'aide d'un microscope photonique de type Leitz Wetzlar et d'un microscope électronique à balayage de marque JEOL. JSM-5410 Scanning microscope.

L'observation d'une coupe transversale de la tige, figure 2, met en évidence des poils sécréteurs sur le pourtour de la tige. Les mêmes remarques sont valables pour la coupe transversale de la feuille représentée par la figure 3. La seule différence réside dans le fait que dans ce cas, seule la face inférieure de la feuille est recouverte de poils. De plus, ceux-ci sont plus abondants contrairement à la tige. Par ailleurs, nous remarquons la présence de taches internes de couleur marron clair pouvant éventuellement correspondre à des gouttes d'huile essentielle (figure 4).

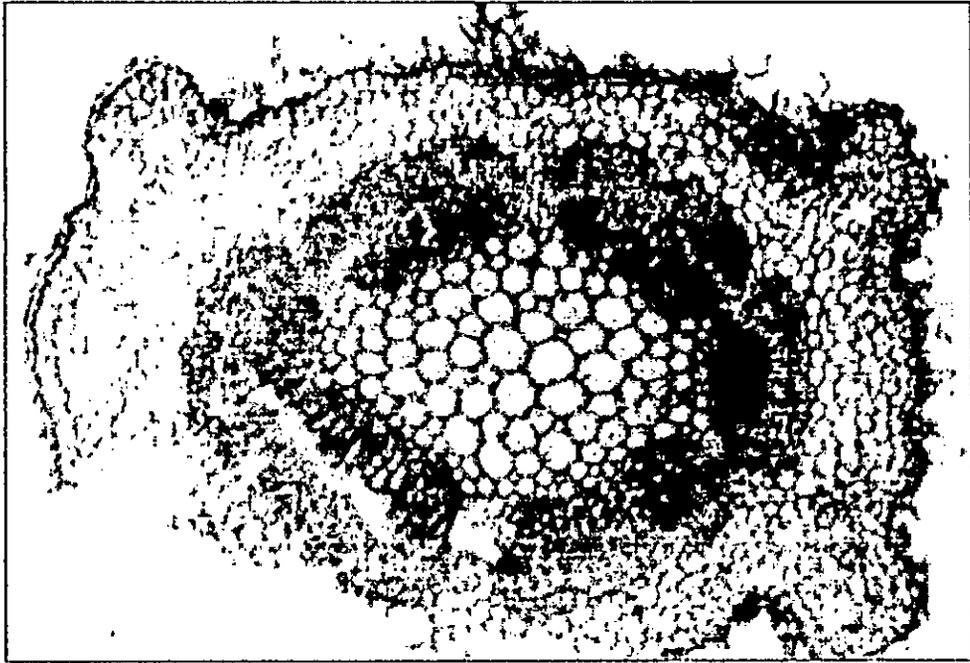


Figure 2 : Coupe transversale d'une tige de romarin observée au microscope photonique (Gr : 6.3 x 3.2)

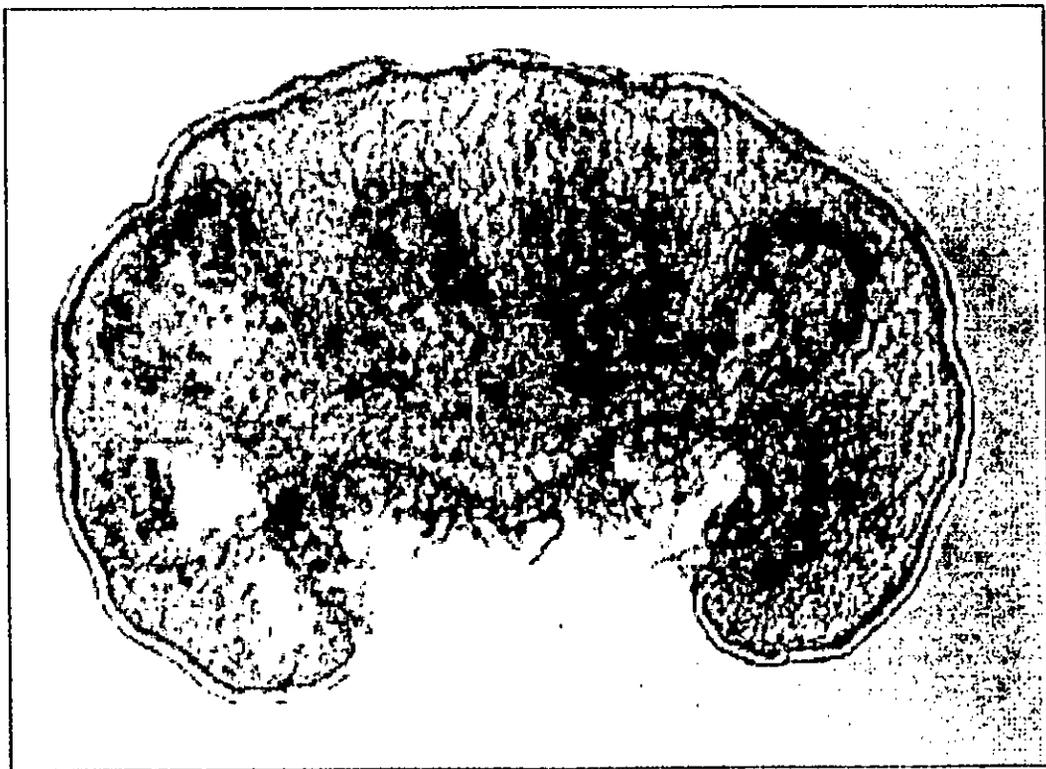


Figure 3 : Coupe transversale d'une feuille de romarin observée au microscope photonique (Gr : 6.3 x 3.2)



Figure 4 : Coupe transversale d'une feuille de romarin observée au microscope photonique (Gr : 12.5 x 3.2)

Nous avons également pu observer des glandes bi et pluricellulaires situées à la surface de la feuille et de la tige, figures 5 et 6.



Figure 5 : Glande sécrétrice bicellulaire de romarin (Gr : 100 x 3.2)

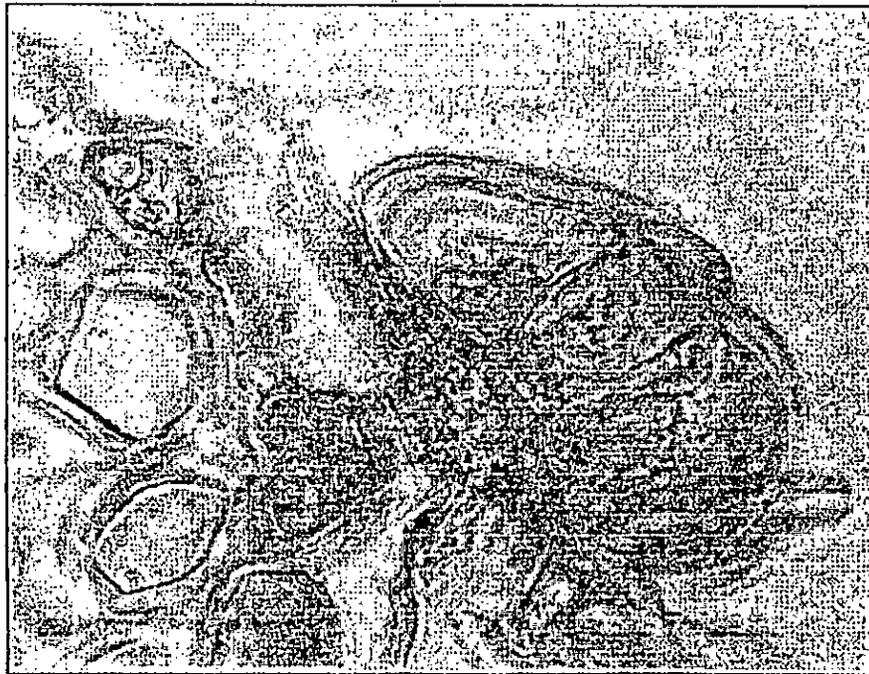


Figure 6 : Glande sécrétrice pluricellulaire de romarin (Gr : 100 x 3.2)

Par ailleurs, et dans le but de rechercher d'éventuels dépôts endogènes et d'expliquer la présence des taches marrons citées précédemment, nous avons observé au microscope électronique à balayage des coupes transversale et longitudinale de la feuille.

La photo de la coupe transversale représentée par la figure 7 montre d'une part la présence de deux glandes unicellulaires, et d'autre part des poils sécréteurs.

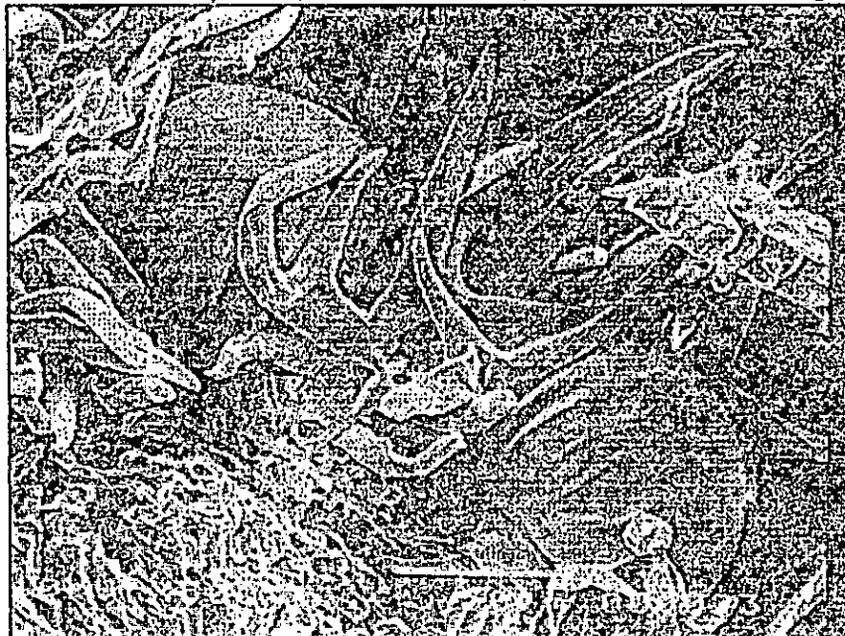


Figure 7 : Coupe transversale d'une feuille de romarin observée au microscope électronique à balayage

La figure 8 illustrant la coupe longitudinale met en évidence l'abondance des poils sécréteurs sur la face inférieure de la feuille ainsi que l'existence de poils sécréteurs internes.

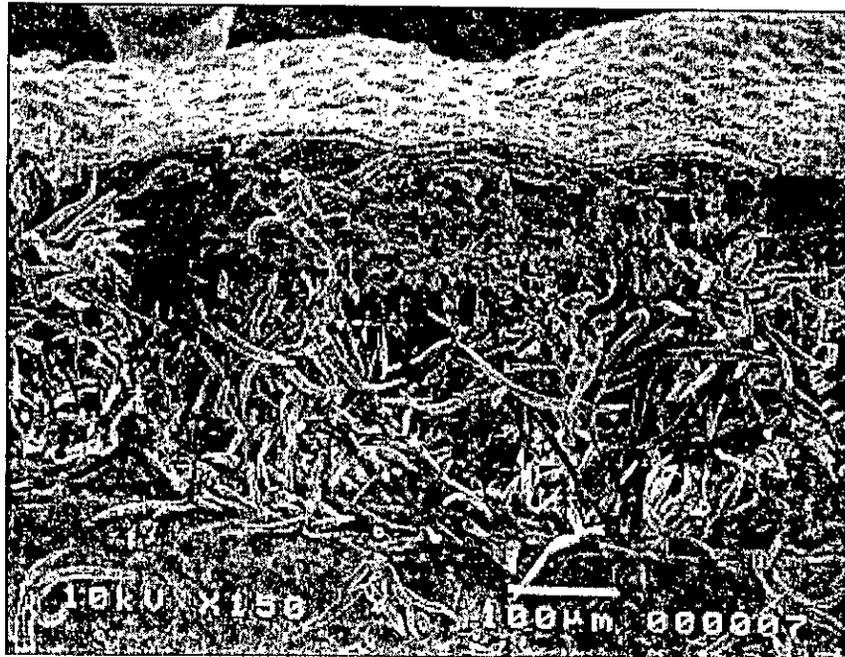


Figure 8 : Coupe longitudinale d'une feuille de romarin observée au microscope électronique à balayage

Cette étude nous a permis d'une part de confirmer l'existence des poils et glandes sécrétrices superficielles de romarin comme rapporté par Perrot et d'autre part de mettre en évidence, grâce à l'utilisation du microscope électronique à balayage, la présence de dépôts endogènes de l'huile essentielle. Ces résultats nous seront d'une grande utilité lors de l'étude des phénomènes de transfert qui régissent les différents procédés d'extraction.

Chapitre VI

L'Entraînement à la Vapeur d'Eau

VI L'ENTRAÎNEMENT A LA VAPEUR D'EAU

INTRODUCTION

L'entraînement à la vapeur d'eau est le plus ancien des procédés d'extraction des huiles essentielles à partir des végétaux. Il est basé sur le fait que la plupart des composés odorants volatils sont susceptibles d'être entraînés par des aérosols de vapeur d'eau du fait de leur point d'ébullition relativement bas et de leur caractère hydrophobe. Ils ne sont donc ni retenus par et dans les biopolymères de la plante, ni solubilisés dans l'eau [22]. L'entraînement à la vapeur d'eau peut être réalisé en continu ou en discontinu. Il est recommandé pour l'extraction des matières végétales riches en huile et lorsque les constituants de celle-ci sont stables à haute température.

Ce procédé a été considéré par plusieurs auteurs comme un des cas particuliers de la distillation des mélanges liquides dont les constituants sont, soit complètement insolubles (eau et huile), soit complètement solubles (l'huile essentielle comme mélange de plusieurs constituants), ou encore partiellement solubles (l'eau contenant des traces d'huile ou l'huile contenant des traces d'eau) [82].

Sa mise en oeuvre facile et l'utilisation de la vapeur d'eau, disponible et à bas prix, comptent parmi ses avantages. Cependant, il faut tenir compte du fait que la température de la vapeur d'eau varie au cours de l'entraînement de l'huile. Elle est basse au début du processus et la vapeur ne peut entraîner que les constituants très volatils ; ensuite elle augmente graduellement et les constituants à points d'ébullition élevés sont entraînés. Ainsi, la composition de l'huile obtenue en fin de processus est différente de celle obtenue au début. Par ailleurs, pendant l'entraînement à la vapeur d'eau, la matière végétale est exposée à une température élevée et à l'action chimique de l'eau, et dans ces conditions la fragilité thermique des constituants de l'huile ou l'hydrolyse de certains conduisent à la formation d'artefacts. La formation d'artefacts ainsi que la difficulté d'extraire les produits odorants peu volatils ou ceux appréciablement solubles dans l'eau sont les plus importants inconvénients de ce procédé.

Ce procédé d'extraction très utilisé en raison des différents avantages qu'il offre n'a pratiquement pas changé depuis son élaboration par Ibnou-Sina. Cependant, les travaux dans ce domaine se sont orientés vers la maîtrise et l'optimisation des paramètres opératoires.

C'est dans cette optique, que nous avons abordé l'extraction de l'huile essentielle de romarin par entraînement à la vapeur d'eau aussi bien à l'échelle laboratoire que semi-pilote.

Les essais d'extraction ont été menés sur des lots de romarin provenant de la région des Portes de Fer, dans les Bibans (Wilaya de Bordj-Bou-Arréridj).

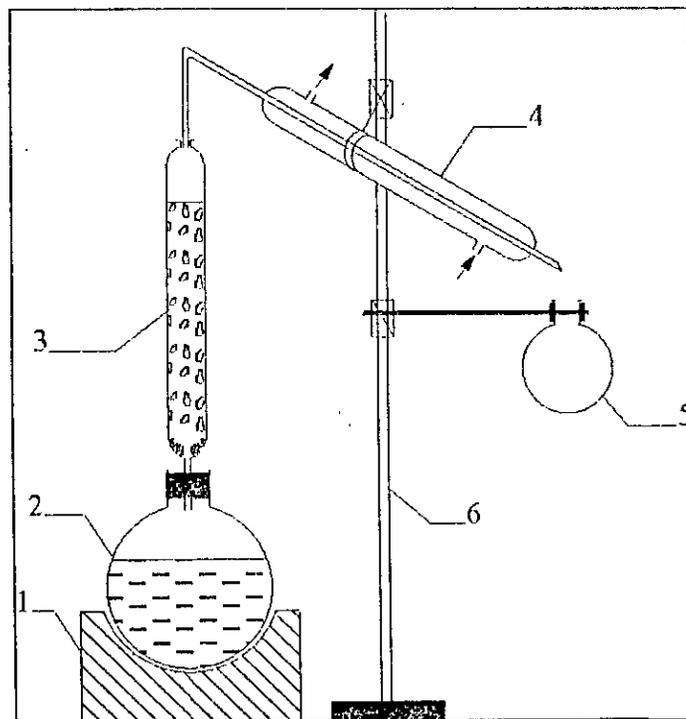
I. MATERIELS ET METHODES

I.1. Description de l'appareillage

Pour extraire l'huile essentielle de romarin par entraînement à la vapeur d'eau, deux appareillages ont été utilisés : l'un à l'échelle laboratoire, l'autre à l'échelle semi-pilote.

I.1.1. Echelle laboratoire

L'entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle laboratoire a été réalisé à l'aide du dispositif expérimental schématisé par la figure 9. Celui-ci comprend un ballon d'une capacité de 3 litres servant à produire la vapeur d'eau. Ce ballon est surmonté d'une colonne en verre contenant la matière végétale et reliée à un réfrigérant. Le distillat est récupéré dans un ballon de recette.



Légende :

- 1 : chauffe ballon
- 2 : ballon
- 3 : colonne en verre
- 4 : réfrigérant
- 5 : ballon - recette
- 6 : statif

Figure 9 : Dispositif de l'extraction de l'huile essentielle de romarin par entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle laboratoire

1.1.2. Echelle semi-pilote

L'installation d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle semi-pilote, représentée à la figure 10, est composée de trois parties essentielles : une chaudière, un alambic et un condenseur.

Légende :

- 1 : brûleur à gaz
- 2 : chaudière
- 3 : alambic
- 4 : plateau
- 5 : condenseur

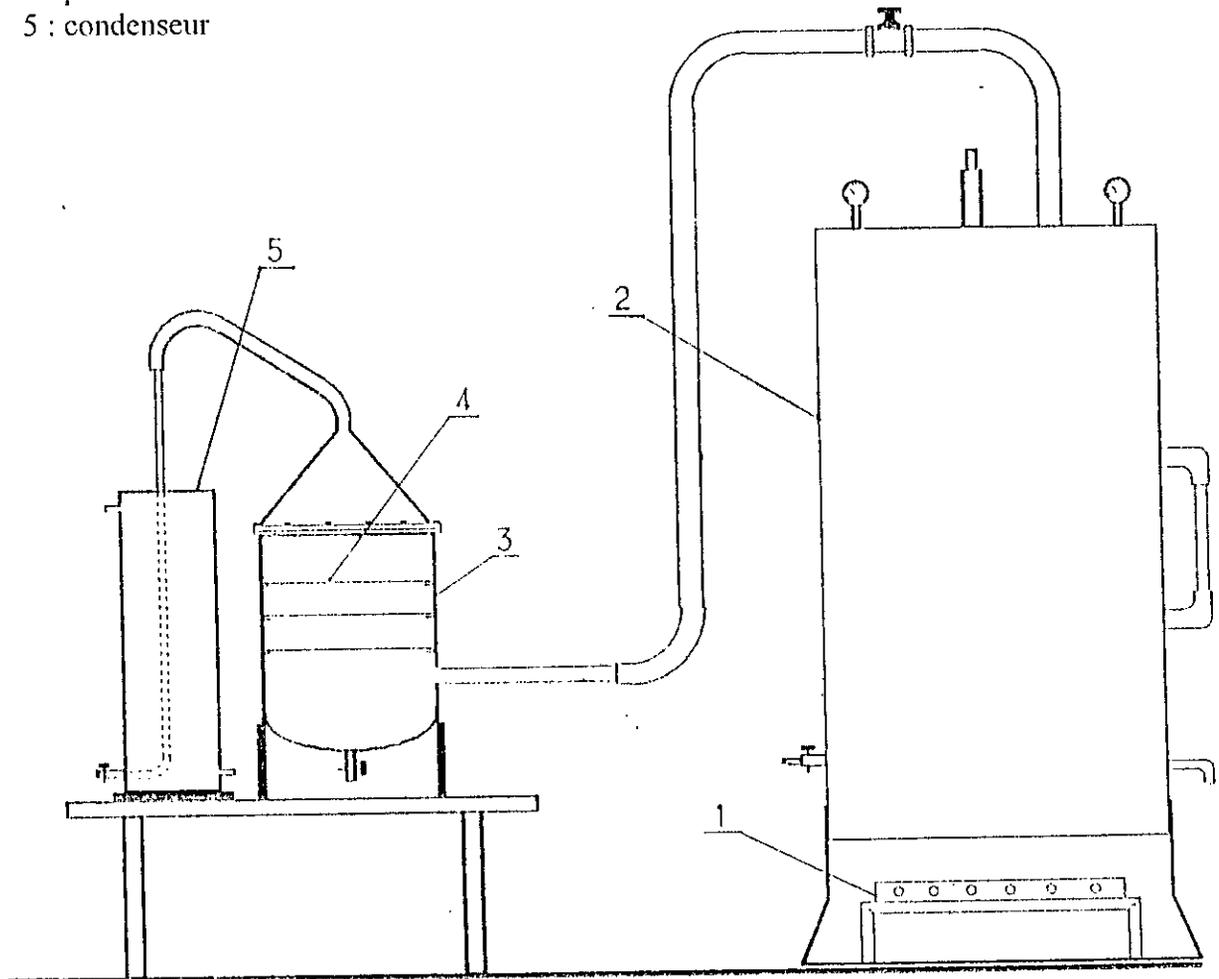


Figure 10 : Dispositif de l'extraction de l'huile essentielle de romarin par entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle semi-pilote

La chaudière est un cylindre, de 1000 mm de hauteur et de 404 mm de diamètre, surmonté à sa partie supérieure d'une sortie de vapeur, d'un manomètre, d'une soupape de sécurité et d'un thermomètre. Sa partie inférieure comporte une conduite pour l'alimentation en eau et un robinet pour la vidange. Le niveau d'eau dans la chaudière est contrôlé au moyen d'un tube en verre fixé le long de la paroi latérale du cylindre. Le chauffage est assuré par un brûleur à gaz placé au dessous du cylindre. La chaudière est recouverte sur toute sa longueur de plaques de liège afin de minimiser les pertes de chaleur.

L'alambic comprend deux parties : la cucurbite et le chapiteau se terminant par un col de cygne relié au condenseur. La cucurbite, siège de l'extraction, sert à contenir la matière végétale. Elle est constituée d'un cylindre en cuivre de 270 mm de hauteur et 240 mm de diamètre et est munie à sa partie inférieure de deux robinets, l'un permettant l'introduction de la vapeur d'eau et l'autre l'évacuation des eaux de condensation. Trois plateaux perforés sur toute leur surface, permettant la répartition de la matière végétale, peuvent être disposés à l'intérieur de l'alambic grâce à une série d'ergots, équidistants les uns des autres.

Le condenseur est un cylindre à double paroi de 530 mm de hauteur et 120 mm de diamètre. La paroi interne est reliée par sa partie supérieure au col de cygne ; sa partie inférieure se termine par un robinet permettant la récupération du distillat. La paroi externe comporte une entrée et une sortie d'eau de réfrigération.

1.2. Paramètres intervenant dans l'entraînement à la vapeur d'eau

Un système chimique ou physique peut être considéré comme étant une relation entre des causes (variables d'entrée) et des conséquences (réponses ou variables de sortie). Etudier un tel système consiste à estimer l'état ou l'évolution des grandeurs de sortie en réponse à une valeur ou à une variation des grandeurs d'entrée [71].

1.2.1. Les variables d'entrée

Les variables d'entrée pouvant influencer sur l'entraînement à la vapeur d'eau sont de deux types :

- *les paramètres opératoires* : ils sont liés au procédé d'extraction. Parmi ces paramètres nous pouvons citer : le temps de traitement, la température; la pression, le débit de vapeur, la masse de matière végétale à traiter etc ;
- *les paramètres intrinsèques* : ils sont liés à la matière végétale. A titre d'exemple nous pouvons citer : la nature du végétal (racine, tige, feuille, fleur, fruit etc.), l'âge de la plante, la période de cueillette, le lieu de végétation, le stockage du végétal etc.

1.2.2. Les variables de sortie

Les variables de sortie ou paramètres réponse de l'entraînement à la vapeur d'eau sont de deux natures :

- *les paramètres quantitatifs* : ils sont représentés par le rendement en huile essentielle qui est défini par la relation suivante :

$$R_{HE}(\%) = \frac{m_{HE}}{m_s} \times 100 \quad (VI.1)$$

où :

m_{HE} , est la masse d'huile essentielle (g) ;

m_S , est la masse de matière végétale sèche (g).

- *Les paramètres qualitatifs* : ceux-ci sont représentés par les propriétés physico-chimiques de l'huile essentielle (densité, indice de réfraction, indice d'acide, indice d'ester etc.), et la composition chimique.

1.3. Influence des paramètres opératoires

L'objectif d'un chercheur lorsqu'il entame une étude est d'essayer d'atteindre les conditions lui permettant d'aboutir aux meilleurs résultats possibles. Pour ce faire, deux méthodes peuvent être utilisées :

- l'étude paramétrique ;
- l'étude par les plans d'expériences.

Dans le cadre de cette étude, les paramètres opératoires choisis sont ceux qui nous étaient facilement accessibles et qui sont : le temps d'extraction, la masse de matière végétale à traiter, sa répartition sur les plateaux à l'intérieur de l'alambic et le débit de distillat obtenu.

1.3.1. Etude paramétrique

L'étude paramétrique est la première étape à entreprendre pour essayer d'atteindre les meilleurs résultats. Son principe consiste à faire varier un des paramètres étudiés en gardant les autres constants et à estimer l'influence de ses variations sur le système. Bien que facile à réaliser, cette méthode a pour inconvénient le nombre élevé d'essais à effectuer pour atteindre les conditions optimales. Par ailleurs, les paramètres opératoires sont supposés indépendants c'est à dire que leurs interactions n'influent pas sur l'évolution du système étudié ce qui, généralement, n'est pas le cas.

L'étude paramétrique a été réalisée à l'échelle semi-pilote ; elle a porté sur l'évaluation de l'influence sur le rendement en huile essentielle R_{HE} de la masse de matière végétale à traiter, sa répartition sur des plateaux à l'intérieur de l'alambic et le débit de distillat obtenu. Le domaine de variation de ces paramètres est donné dans le tableau VIII.

Tableau VIII : Conditions opératoires de l'étude paramétrique

Masse de plante M (g)	Nombre de plateaux p	Débit du distillat Q_v (ml/mn)
50	1	20
100	1	10 ; 20 ; 30
100	1 ; 2 ; 3	20
200	1	20
300	1	20

Il est à noter que le domaine de variation de chaque paramètre est limité par l'installation d'extraction. Concernant la température d'extraction, elle a été fixée pour tous les essais à 20°C, valeur donnant les meilleurs résultats d'après une étude menée sur l'influence de ce paramètre sur l'entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle de romarin [62].

1.3.2. Etude par plan d'expériences [71]

L'étude par les plans d'expériences consiste à élaborer un programme fixant le nombre ainsi que les conditions opératoires des essais à réaliser. Moyennant un nombre réduit d'essais, le plan d'expériences prévoit la variation simultanée de l'ensemble des paramètres étudiés. Il permet de recueillir le maximum d'informations sur le système étudié et d'établir un modèle mathématique.

La planification des expériences a été réalisée en adoptant le plan factoriel à deux niveaux des trois variables étudiées. La méthode consiste à fixer les valeurs minimales et maximales des paramètres et à programmer huit essais correspondant au nombre total de combinaisons des deux niveaux des trois variables. Le domaine expérimental est délimité par les arrêtes d'un cube dont chacun des sommets correspond aux conditions expérimentales d'un essai.

L'étude par le plan d'expériences factoriel 2^3 a également été menée à l'échelle semi-pilote. Le domaine expérimental de variation des paramètres a été fixé en se basant sur les résultats de l'étude paramétrique. Celui-ci est résumé dans le tableau IX.

Tableau IX : Domaine de variation des paramètres pour l'étude par le plan d'expériences factoriel 2^3

Paramètres étudiés	Niveau inférieur	Niveau supérieur
Masse de plante : M (g)	100	300
Débit de distillat : Q_v (ml/mn)	10	30
Nombre de plateaux : p	1	3

Pour simplifier l'exploitation des résultats, les variables réelles sont remplacées par des variables centrées réduites calculées à l'aide des relations suivantes :

- x_1 : variable centrée réduite correspondant à la masse M de matière végétale à traiter

$$x_1 = \frac{M - M_m}{\Delta M} \quad (VI.2)$$

- x_2 : variable centrée réduite correspondant au débit de distillat Q_v

$$x_2 = \frac{Q_v - Q_{vm}}{\Delta Q_v} \quad (VI.3)$$

- x_3 : variable centrée réduite correspondant au nombre de plateaux p

$$x_3 = \frac{p - p_m}{\Delta p} \quad (VI.4)$$

avec :

$$M_m = \frac{M_{\text{inf}} + M_{\text{sup}}}{2} = \frac{100 + 300}{2} = 200 \quad (\text{VI.5})$$

$$Q_{vm} = \frac{Q_{v \text{ inf}} + Q_{v \text{ sup}}}{2} = \frac{10 + 30}{2} = 20 \quad (\text{VI.6})$$

$$p_m = \frac{p_{\text{inf}} + p_{\text{sup}}}{2} = \frac{1 + 3}{2} = 2 \quad (\text{VI.7})$$

et :

$$\Delta M = \frac{M_{\text{sup}} - M_{\text{inf}}}{2} = \frac{300 - 100}{2} = 100 \quad (\text{VI.8})$$

$$\Delta Q_v = \frac{Q_{v \text{ sup}} - Q_{v \text{ inf}}}{2} = \frac{30 - 10}{2} = 10 \quad (\text{VI.9})$$

$$\Delta p = \frac{p_{\text{sup}} - p_{\text{inf}}}{2} = \frac{3 - 1}{2} = 1 \quad (\text{VI.10})$$

Le domaine expérimental est alors décrit par un cube centré à l'origine des axes d'un repère orthonormé à trois dimensions correspondant aux variables réduites x_1 , x_2 et x_3 .

Nous avons choisi de représenter le rendement R_{III} en huile par une fonction polynomiale, notée Y , du premier ordre en x_1 , x_2 et x_3 .

$$Y = A_0 + A_1 x_1 + A_2 x_2 + A_3 x_3 + A_{12} x_1 x_2 + A_{13} x_1 x_3 + A_{23} x_2 x_3 + A_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (\text{VI.11})$$

où :

x_1 , x_2 et x_3 , sont les variables centrées réduites définies précédemment ;

A_1 , A_2 , et A_3 , les effets individuels des paramètres étudiés ;

A_{12} , A_{13} et A_{23} , les effets d'interaction de deux paramètres ;

A_{123} , l'effet d'interaction des trois paramètres.

Les conditions opératoires des essais programmés par le plan d'expériences factoriel 2^3 sont regroupés dans le tableau X.

Tableau X : Conditions opératoires du plan factoriel 2³

Essai	Coordonnées réelles			Coordonnées centrées réduites		
	M (g)	Q _v (ml/min)	p	x ₁	x ₂	x ₃
I	100	10	1	-1	-1	-1
II	300	10	1	+1	-1	-1
III	100	30	1	-1	+1	-1
IV	300	30	1	+1	+1	-1
V	100	10	3	-1	-1	+1
VI	300	10	3	+1	-1	+1
VII	100	30	3	-1	+1	+1
VIII	300	30	3	+1	+1	+1
IX	200	20	2	0	0	0

1.4. Influence des paramètres intrinsèques

Parmi les différents paramètres liés à la matière végétale, nous avons choisi d'évaluer l'influence de la période de cueillette et du stockage de la plante sur le rendement et la composition de l'huile essentielle.

1.4.1. La période de cueillette

Au cours du cycle végétatif d'une plante, les processus biologiques de synthèse au sein des cellules sont fréquemment modifiés, particulièrement en période de floraison. Ces modifications ont une répercussion directe sur la composition de l'huile essentielle extraite. De nombreux travaux sur différentes plantes ont été menés dans ce sens [25, 67].

En étudiant la variabilité de l'huile essentielle de romarin portugais en fonction de la période de végétation, Proença Da Cunha [51] constate une variation de la composition en constituants majoritaires de l'huile. Ainsi la teneur en myrcène passe de 40% avant la floraison à 25% après la floraison.

Notre but étant une éventuelle valorisation du romarin, il nous a semblé judicieux d'étudier l'influence de la période de végétation sur le rendement et la composition de l'huile extraite pour déterminer la meilleure période de cueillette.

A cet effet, quatre lots constitués des parties aériennes de la plante ont été récoltés à des périodes précises de son cycle végétal, notamment en pleine boutonisation (octobre 1993), en début de floraison (décembre 1993), en pleine floraison (février 1994) et après floraison (mai 1994). L'extraction de l'huile essentielle a été menée à l'échelle laboratoire.

1.4.2. Le stockage

La matière végétale lorsqu'elle est cueillie en des lieux éloignés des unités de distillation nécessite d'être stockée avant son utilisation. Par ailleurs, et pour éviter la périodicité du procédé et assurer une production régulière de l'huile essentielle même pendant les années de sécheresse, il est important de connaître les conditions de conservation de chaque espèce végétale.

Actuellement, les techniques utilisées emploient la congélation et la conservation sous vide [55], notamment pour les plantes destinées à l'industrie agro-alimentaire. Ne disposant pas de ces techniques, nous nous sommes proposé de déterminer les meilleures conditions de

conservation de la plante d'autant que celle-ci provient d'une région située à 200 km du laboratoire.

Quatre facteurs ont été étudiés : la durée de stockage, le mode de stockage, la nature du bac de stockage et la présence de lumière. L'extraction de l'huile essentielle a été menée à l'échelle laboratoire.

a. Influence de la durée de stockage

L'étude de l'effet de la durée de stockage a été réalisée en extrayant l'huile essentielle de la plante fraîche et de la plante stockée à l'air libre pendant plusieurs semaines.

b. Influence du mode de stockage

L'influence de ce paramètre a été évalué en réalisant l'entraînement à la vapeur d'eau de la plante conservée de deux manières différentes : avec circulation d'air (à l'air libre et à l'abri du soleil) et sans circulation d'air (dans des bocaux fermés).

c. Influence de la nature du bac de stockage

Dans ce cas, la matière végétale a été stockée dans des sacs en jute et dans des sacs en plastique.

d. Influence de la lumière

L'influence de la lumière a été étudiée en mettant le romarin dans des bocaux en verre transparent et dans des bocaux en verre teinté.

1.5. Protocole expérimental

Dans le but d'éliminer l'influence sur le rendement en huile des paramètres autres que le paramètre étudié, un lot de plante récolté à la même période de végétation, conservé dans les mêmes conditions et de taux d'humidité identique a été utilisé pour chaque série d'essais. De plus et afin d'utiliser un échantillon représentatif de la matière végétale, celle-ci a été échantillonnée selon les méthodes préconisées [80].

L'entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle a été réalisé à l'échelle laboratoire et semi-pilote ; nous donnerons donc les protocoles relatifs à chaque dispositif.

Le rendement en huile essentielle a été déterminé par rapport à la matière végétale sèche et calculé par la relation (VI.1).

Le taux d'humidité de la plante a été déterminé par la méthode normalisée [80].

1.5.1. Echelle laboratoire

Après avoir disposé les parties aériennes de la plante (feuilles, petites tiges, fleurs) dans la colonne, celle-ci est reliée, d'une part, au ballon générateur de vapeur et, d'autre part, au réfrigérant. La vapeur d'eau se dégageant du ballon traverse la plante ; chargée d'huile essentielle, elle passe dans le réfrigérant où elle est condensée. Le distillat est récupéré dans un ballon de recette. L'huile est ensuite séparée des eaux de condensation par extraction à l'éther éthylique et est récupérée après évaporation de ce dernier.

I.5.2. Echelle semi-pilote

Les parties aériennes de la plante grossièrement coupées, préalablement pesées, sont introduites et uniformément réparties à l'intérieur de la cucurbit. Après fermeture de l'alambic, la vapeur est mise en circulation ; chargée d'huile essentielle, elle passe dans le condenseur où elle est condensée. Le distillat est récupéré à des intervalles de temps réguliers. L'huile essentielle est séparée de l'eau du distillat par décantation après extraction à l'éther diéthylique.

I.6. Méthodes d'analyse de l'huile essentielle

L'huile essentielle a été caractérisée par sa composition chimique et par quelques unes de ses constantes physico-chimiques.

I.6.1. Identification des constituants de l'huile essentielle de romarin

L'huile essentielle de romarin a été analysée par chromatographie en phase gazeuse (CPG) à l'aide d'un chromatographe Delsi Instrument, Série 330, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et relié à un intégrateur-enregistreur de type Shimadzu C-R.6A Chromatopac.

La colonne utilisée est une colonne capillaire en silice fondue greffée d'une couche de polydiméthylsiloxane (DBP1).

L'analyse qualitative par CPG a été complétée par des analyses par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) en utilisant un chromatographe Hewlett-Packard, Série 5890A, couplé à un spectromètre de masse Hewlett-Packard, Série 5970A, l'ensemble relié à un ordinateur Hewlett-Packard 9153C, Série 300.

Les conditions opératoires d'analyse par CPG et par CG/SM sont les suivantes :

- Colonne :
 - Phase stationnaire : D.B.P.1
 - Nature : Silice fondue
 - Longueur : 25 m
 - Diamètre intérieur : 0,23 mm
 - Épaisseur du film : 1,5 μm
- Température:
 - Colonne : 60°C à 200°C à raison de 3°C/mn
 - Injecteur : 200°C
 - Détecteur : 250°C
- Gaz vecteur :
 - CPG : Azote ; débit : 1 ml/mn
 - CG/SM : Hélium ; débit : 1 ml/mn
- Volume injecté : 0,1 μl

Les constituants de l'huile ont été identifiés par comparaison de leurs temps de rétention et de leurs spectres de masse à ceux des étalons de référence et à ceux cités dans la littérature [147].

I.6.2. Propriétés physico-chimiques de l'huile essentielle de romarin

Nous avons procédé à la détermination des propriétés physico-chimiques de l'huile essentielle: la densité, l'indice de réfraction et l'indice d'acide. La mesure de ces constantes a été effectuée selon les méthodes normalisées [6].

II. RESULTATS

II.1. Analyse de l'huile essentielle

II.1.1. Identification des constituants de l'huile essentielle de romarin [26, 27]

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) de l'huile essentielle a permis d'identifier 35 constituants représentant plus de 98% de l'huile. Les teneurs relatives des différents composés ont été évaluées à partir des chromatogrammes obtenus par détection par ionisation de flamme en supposant que tous les coefficients de réponse sont égaux. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau XI, le chromatogramme de l'huile essentielle est représenté par la figure 11.

L'examen de ce tableau montre que la composition chimique de l'huile essentielle obtenue est conforme à celle reconnue par les normes commerciales [7] ; elle est caractérisée par des taux élevés en 1,8-cinéole (52,4%) et en camphre (12,6%).

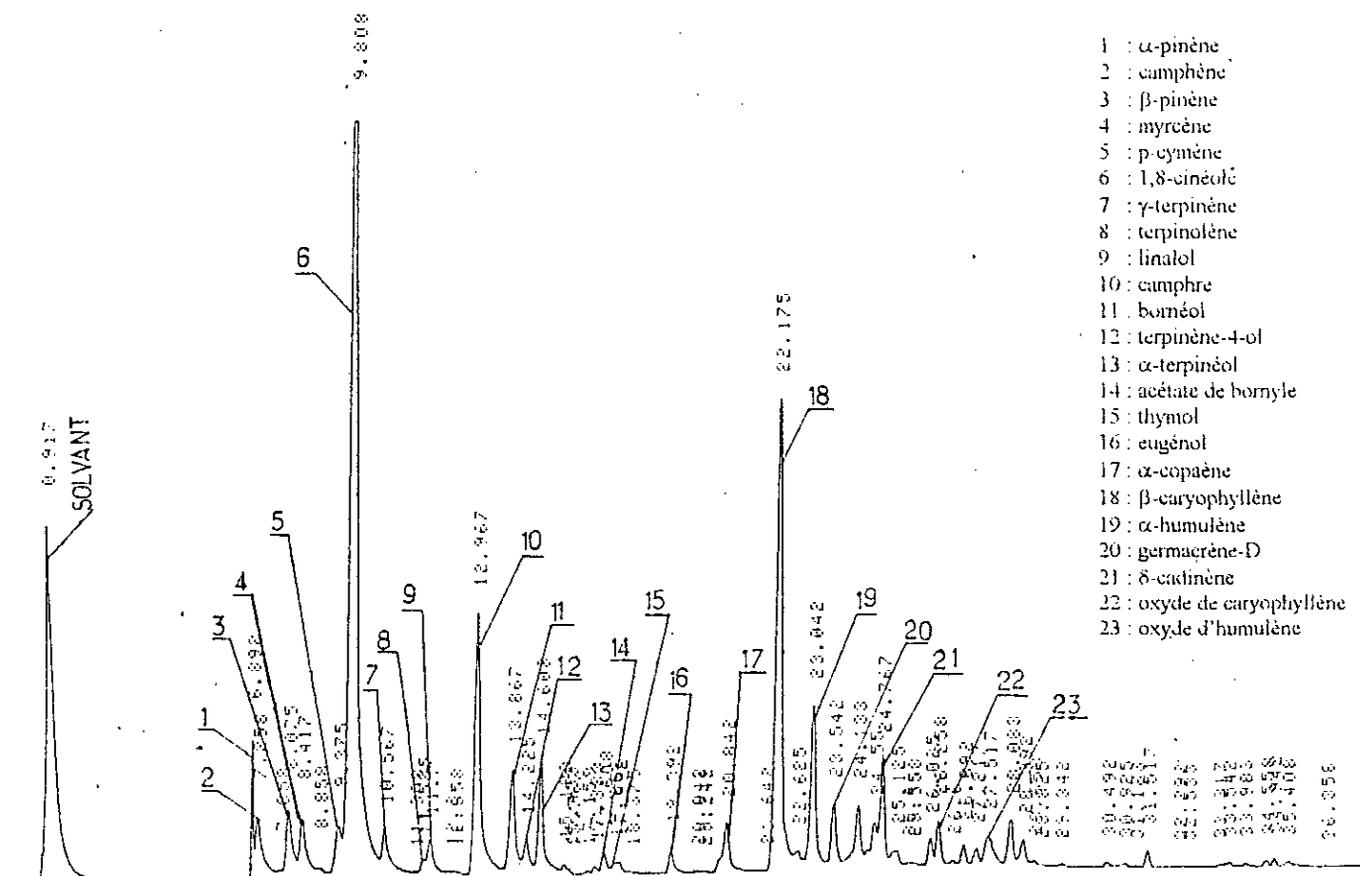


Figure 11 : Chromatogramme de l'huile essentielle de romarin obtenue par entraînement à la vapeur d'eau

Tableau XI: Composition chimique de l'huile essentielle de romarin, obtenue par entraînement à la vapeur d'eau

Constituant	Teneur relative (%)	Méthodes d'identification		
		a	b	c
α -pinène	5,2	+	+	+
camphène	3,0	+	+	+
β -pinène	5,7	+	+	+
myrcène	1,7	+	+	+
β -phéllandrène	tr < 0,05	+	+	+
p-cymène	2,2	+	+	+
1,8-cinéole	52,4	+	+	+
γ -terpinène	0,5	+	+	+
hydrate de sabinène	0,3	+	+	+
terpinolène	0,2	+	+	+
linalol	1,1	+	+	+
camphre	12,6	+	+	+
bornéol	3,4	+	+	+
terpinène-4-ol	0,7	+	+	+
α -terpinéol	2,1	+	+	+
acétate de bornyle	1,1		+	+
thymol	tr		+	+
carvacrol	tr		+	+
eugénol	tr		+	+
α -copaène	0,2		+	+
β -caryophyllène	4,2		+	+
α -humulène	0,4		+	+
germacrène-D	0,3		+	+
α -muurolène	0,2		+	+
α -farnesène	0,1		+	+
γ -cadinène	0,4		+	+
calamenène	tr		+	+
δ -cadinène	0,3		+	+
calacorène	0,2		+	+
α -cadinène	tr		+	+
oxyde de caryophyllène I	0,1		+	+
oxyde de caryophyllène II	0,1		+	+
humuladiénol	tr		+	+
oxyde d'humulène	tr		+	+
oxyde d'humulène	0,1		+	+
acide palmitique	tr		+	+

Légende :

- a : identification à l'aide d'étalons ;
 b : identification à l'aide des spectres de masse ;
 c : identification par les indices de rétention.

La comparaison de cette composition avec celles d'huiles provenant de diverses régions, tableau XII, montre qu'elle se rapproche de celles de l'huile de Tunisie et de Grèce [64, 143].

Tableau XII: Compositions chimiques de l'huile essentielle de romarin de diverses régions

Composés	Teneurs relatives des constituants majoritaires (%)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
α -pinène	5,2	8,6 - 11,4	24,9	22,5	0,1 - 57,4	25,1	10,3	30,0 - 50,0
camphène	3,0	2,7 - 3,8			0,1 - 13,5	4,3	4,0	3,0
1,8-cinéole	52,4	47,6 - 55,1	20,1	25,9	3,5 - 42,7	4,2	51,2	3,0 - 8,0
camphre	12,6	6,4 - 14,8	14,7	16,7	0,2 - 56,5	5,0	5,5	6,0 - 20,0
bornéol	3,4	4,2 - 12,1	3,0	9,2	0,4 - 14,7	3,0	4,7	---
acét. de bornyle	1,1	0,4 - 1,2	6,0	4,8	0,7 - 21,0	1,8	---	1,0 - 3,0
β -caryophyllène	4,2	0,9 - 1,1	9,7	9,7	0,0 - 5,3	---	---	0,0 - 1,0

Légende : Huiles essentielles de différentes régions

- 1 : Algérie, 4 : Yougoslavie [87], 7 : Grèce [143],
 2 : Tunisie [64], 5 : U.S.A [151], 8 : Espagne [135].
 3 : Hongrie [87], 6 : Portugal [43],

II.1.2. Propriétés physico-chimiques de l'huile essentielle de romarin

L'huile essentielle de romarin extraite par entraînement à la vapeur d'eau a l'aspect d'un liquide non visqueux, limpide, presque incolore à jaune pâle. Son odeur caractéristique est fraîche, plus ou moins camphrée.

Les mesures des constantes physico-chimiques de l'huile essentielle ont abouti aux résultats regroupés dans le tableau XIII.

Tableau XIII : Propriétés physico-chimiques de l'huile essentielle de romarin

Constantes Physiques	Valeurs mesurées	Valeurs de référence				
		Maroc [9]	Tunisie [9]	France [8]	Espagne [9]	Portugal [8]
Densité : d_{20}^{20}	0,8983					
Min :		0,907	0,907	0,895	0,895	0,860
Max :		0,920	0,920	0,916	0,905	0,880
Indice de réfraction : n_D^{20}	1,4695					
Min :		1,4640	1,4640	1,4670	1,4670	1,4660
Max :		1,4700	1,4700	1,4740	1,4730	1,4750
Indice d'acide : I_a	1,53	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

L'examen de ce tableau montre que les valeurs obtenues pour la densité et pour l'indice de réfraction se situent dans le domaine de variation des valeurs de référence. L'indice d'acide quant à lui est relativement élevé ; ceci pourrait être dû à la nature du végétal utilisé (frais ou stocké, période de cueillette etc.) et éventuellement aux conditions opératoires. En effet, certains travaux ont montré que l'indice d'acide est affecté par ces paramètres [18, 25, 110] ; cependant, la valeur mesurée est acceptable puisqu'elle est inférieure à 3, valeur généralement observée pour l'huile essentielle de romarin [23].

II.2. Etude de l'influence des paramètres opératoires

II.2.1. Influence du temps d'extraction [28]

La durée d'extraction est théoriquement le temps nécessaire à la récupération de la totalité de l'huile contenue dans la matière végétale. Or en pratique, il est difficile de récupérer toute l'huile. Ce temps correspond alors au moment pour lequel nous n'observons plus d'huile dans le distillat. Ce temps détermine la fin du processus. Il dépend de l'état physique de plante, de la composition de l'huile essentielle et de sa localisation dans le végétal ainsi que du débit de vapeur.

Toutefois, pour des raisons économiques, l'extraction peut être arrêtée avant la fin réelle du processus si la qualité de l'huile extraite après un certain temps ne correspond pas aux normes internationales ou lorsque sa valeur est inférieure au coût de fonctionnement de l'installation.

a. Influence du temps d'extraction sur le rendement en huile

Le rendement en huile essentielle obtenue par entraînement à la vapeur d'eau est de 1,2%. Cette valeur est comparable à celle donnée par Fournier et Coll. [64] pour le romarin de Tunisie.

Les variations du rendement en huile essentielle représentées à la figure 12, montrent que la durée d'extraction est relativement courte puisqu'au bout de deux heures nous n'observons plus d'huile dans le distillat. Le rendement augmente rapidement durant les dix premières minutes où plus de 80% de l'huile sont extraits, son évolution devient plus lente par la suite.

Les observations des coupes de feuilles aux microscopes (Chapitre V, figure 3), ont montré que les sites superficiels sont très abondants et facilement accessibles puisque situés à la surface. L'extraction de l'huile qu'ils renferment correspondrait donc à la partie ascendante de la courbe. La seconde partie (au delà de dix minutes) correspondrait à la récupération de l'huile emmagasinée dans les sites internes. La quantité d'huile essentielle récupérée durant la première période étant plus importante, la durée de traitement pourrait être réduite.

Par ailleurs, l'allure de cette courbe suggère que le processus d'extraction est régi par au moins deux lois physiques. Nous tenterons d'apporter des éléments de réponse à ces hypothèses lors de l'étude des phénomènes de transfert.

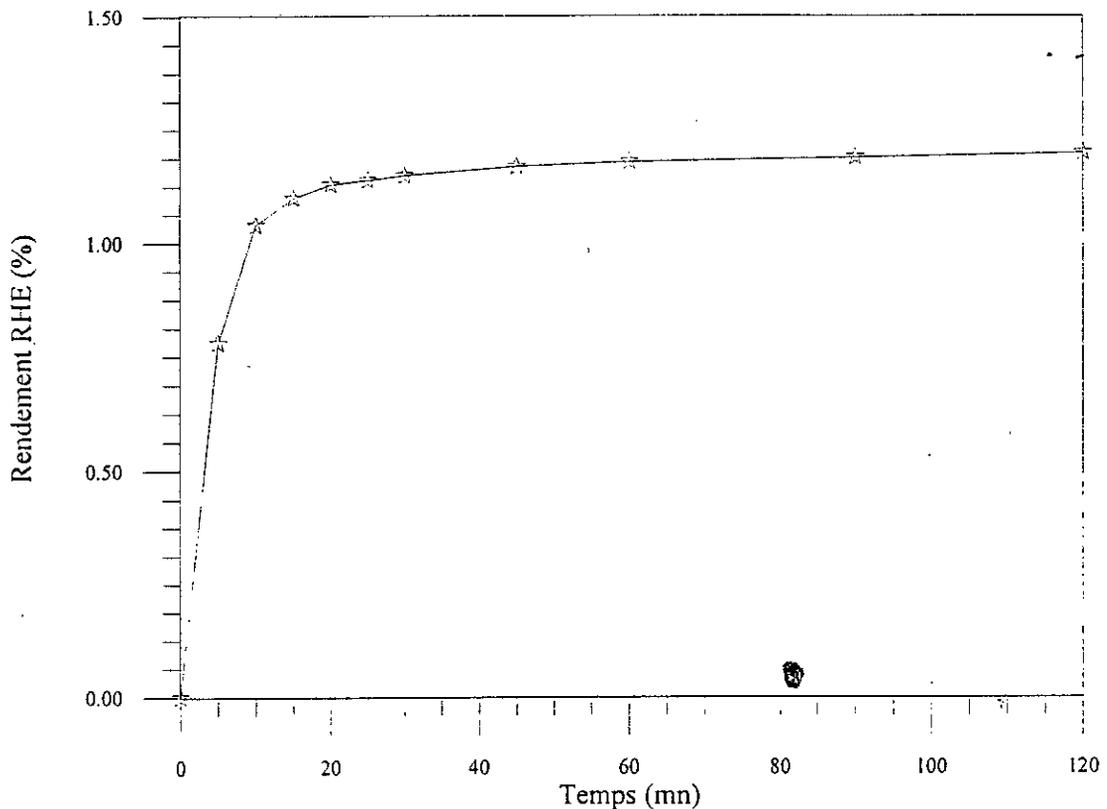


Figure 12 : Evolution du rendement en huile essentielle au cours du temps

b. Influence du temps d'extraction sur la composition de l'huile essentielle

Afin d'évaluer l'influence du temps d'extraction sur la composition de l'huile, celle-ci a été récupérée à des intervalles de temps réguliers et analysée par chromatographie en phase gazeuse dans les conditions déjà citées.

Les variations en fonction du temps de la teneur relative de quelques constituants majoritaires de l'huile appartenant à différentes familles chimiques à savoir : le 1,8-cinéole, le camphre, le bornéol, le α -terpinéol, le β -caryophyllène et le δ -cadinène, sont représentées par la figure 13.

L'examen de cette figure montre d'une part une rapide évolution de la teneur des constituants considérés, et d'autre part ceux-ci sont récupérés dans l'ordre croissant de leurs températures d'ébullition. En effet, lors de l'entraînement à la vapeur d'eau, le 1,8-cinéole est récupéré en majorité pendant les cinq premières minutes du processus suivi du camphre, du bornéol et du α -terpinéol qui atteignent leurs teneurs maximales au terme de dix minutes d'extraction ; vient ensuite le β -caryophyllène dont la teneur est maximale après quinze minutes et enfin le δ -cadinène avec une teneur optimale après vingt minutes d'entraînement.

L'augmentation rapide de la teneur de ces constituants durant les premières minutes du processus correspondrait à l'extraction de l'huile essentielle située à la surface du végétal.

Par ailleurs, après trente minutes d'extraction nous observons une augmentation de la teneur du 1,8-cinéole et du camphre ; celle-ci pourrait être attribuée à l'extraction de l'huile essentielle située dans les sites endogènes mis en évidence par les coupes observées au microscope à balayage électronique.

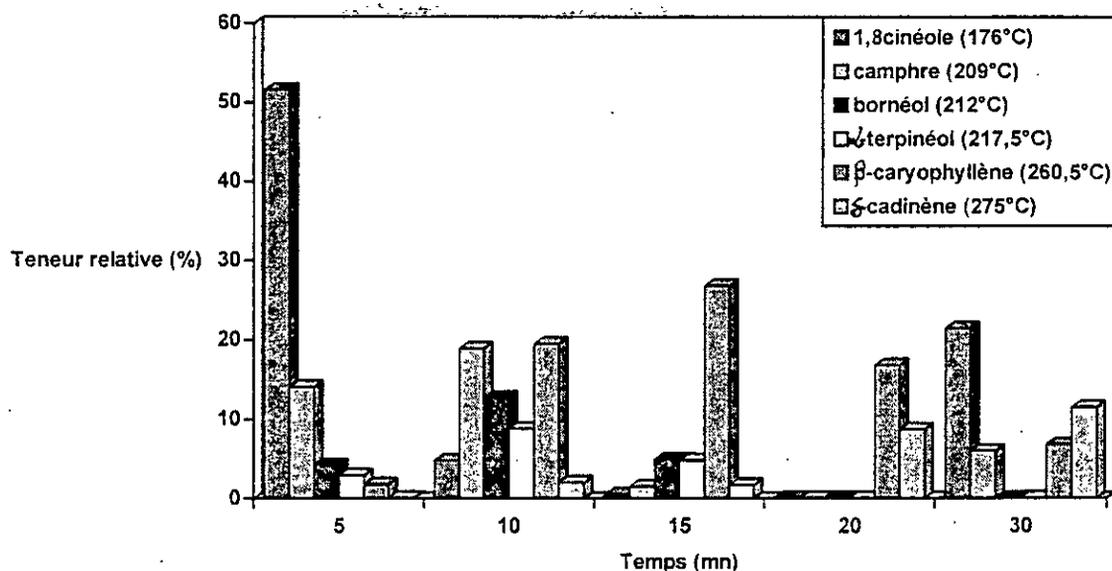


Figure 13 : Evolution de la teneur de quelques constituants de l'huile essentielle de romarin en fonction du temps

Le fait que les constituants considérés sont récupérés dans l'ordre croissant de leurs températures d'ébullition laisse supposer que l'entraînement à la vapeur d'eau est régi par des phénomènes de transfert de l'huile située à la surface de la plante et de son évaporation.

Les résultats de cette étude présentent un intérêt pratique. En effet, cette manière de mener l'extraction (fractionnement) offre la possibilité d'obtenir une huile essentielle de différentes qualités, particulièrement enrichie en certains constituants.

II.2.2. Etude paramétrique [29]

Les résultats obtenus lors de cette étude sont relatifs à l'influence de trois paramètres opératoires.

a. Influence de la masse de matière végétale

Les essais menés pour évaluer l'influence de la masse de matière végétale ont donné les résultats regroupés dans le tableau XIV.

Tableau XIV : Influence de la masse de matière végétale

Conditions opératoires	Masse de matière végétale M (g)	Rendement en huile R_{HE} (%)
t = 2 heures	50	0.88
$Q_v = 20$ ml/mn.	100	0.91
p = 1 plateau	200	1.16
H = 24%	300	1.33

Nous constatons qu'une augmentation de la masse de matière végétale à traiter entraîne une importante augmentation du rendement en huile, la valeur maximale étant obtenue pour 300 g.

b. Influence du débit de distillat

Les résultats résumés dans le tableau XV montrent que le meilleur rendement est obtenu pour un débit de distillat Q_v égal à 20 ml/mn. Par ailleurs, nous notons qu'une augmentation importante du débit provoque une diminution appréciable du rendement en huile, probablement liée à la création de court-circuit pour la vapeur d'eau.

Tableau XV : Influence du débit de distillat

Conditions opératoires	Débit du distillat Q_v (ml/mn)	Rendement en huile R_{HE} (%)
t = 2 heures	10	0.79
M = 100 g	<u>20</u>	<u>0.91</u>
p = 1 plateau	30	0.49
H = 12%		

c. Influence de la répartition de la plante sur des plateaux

En fixant à 100 g la masse de matière végétale à traiter, 20 ml/mn le débit de distillat et en répartissant la plante sur 1, 2, et 3 plateaux respectivement, nous avons pu apprécier l'influence de cette répartition sur le rendement en huile essentielle.

Les résultats donnés dans le tableau XVI montrent une diminution du rendement lorsque le nombre de plateaux augmente. Ceci peut s'expliquer par le fait que la plante déposée sur un seul plateau est mieux répartie le long de l'alambic sans être tassée et facilite le passage de la vapeur, lui permettant d'atteindre aisément les sites contenant l'huile essentielle. Par contre, l'insertion de plusieurs plateaux dans la cucurbite provoque un tassement plus ou moins important de la matière végétale et constituent une barrière empêchant la libre circulation de la vapeur d'eau à travers la plante.

Tableau XVI : Influence de la répartition du végétal sur des plateaux

Conditions opératoires	nombre de plateaux p	Rendement en huile R_{HE} (%)
t = 2 heures	<u>1</u>	<u>0.91</u>
$Q_v = 20$ ml/mn	2	0.73
M = 100 g au total	3	0.43
H = 12%		

Au vu de ces résultats, les valeurs optimales des paramètres étudiés sont :

- Masse de matière végétale à traiter : M = 300 g
- Débit de distillat : $Q_v = 20$ ml/mn
- Nombre de plateaux : p = 1

Rappelons que cette méthode ne permet d'évaluer que l'effet individuel de chacun des paramètres sur le rendement sans tenir compte de leurs interactions, d'où la nécessité d'une étude par les plans d'expériences.

II.2.3. Etude par plan d'expériences [29]

Les essais programmés par le plan d'expériences factoriel 2^3 ont été menés sur un lot de plante ayant une humidité H égale à 55,8%. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau XVII.

Le rendement optimal en huile essentielle est obtenu pour l'essai II qui correspond aux valeurs suivantes des paramètres étudiés :

- en coordonnées réduites : (+1, -1, -1)
- en coordonnées réelles : - Masse de matière végétale à traiter : M = 300 g
- Débit de distillat : $Q_v = 10$ ml/mn
- Nombre de plateaux : p = 1.

Tableau XVII : Rendements en huile essentielle obtenus pour les essais programmés par le plan factoriel 2^3

Durée (mn)	Essais								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
5	0,30	1,01	0,21	0,71	0,35	0,78	0,77	0,64	0,21
10	0,94	0,18	0,06	0,19	0,37	0,33	0,44	0,16	0,02
15	0,12	0,18	0,07	0,06	0,26	0,08	0,11	0,09	0,26
20	0,12	0,09	0,05	0,05	0,11	0,13	0,09	0,15	0,14
30	0,03	0,09	0,01	0,01	0,15	0,10	0,04	0,04	0,12
45	0,01	0,07	0,01	0,04	0,01	0,09	0,04	0,01	0,07
60	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,04	0,00	0,01	0,03
90	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,15
120	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12
R _{HE} (%)	1,54	1,63	0,42	1,07	1,25	1,56	1,49	1,10	1,12

La comparaison des rendements des essais pour lesquels deux des paramètres étudiés sont identiques alors que le troisième varie, nous a permis d'évaluer l'influence de chacun d'eux sur le rendement en huile essentielle. Nous sommes arrivés aux conclusions suivantes :

- Le rendement en huile essentielle est affecté par les variations de la masse de matière végétale et celles du débit de distillat.
- La répartition de la plante sur des plateaux dans l'alambic influe peu sur le rendement en huile essentielle.
- L'augmentation de la masse de matière végétale à traiter avec moindre tassement améliore le rendement.
- Le débit du distillat interagit avec la répartition de la plante sur des plateaux.

En effet, la plante disposée sur un seul plateau, traversée par de faibles débits de vapeur, constitue un lit poreux en écoulement laminaire. Ce système est caractérisé par une meilleure interaction entre le fluide et le solide, le transfert de matière est amélioré d'où un rendement en huile plus important. Par contre, pour des débits plus élevés, le régime

d'écoulement devient turbulent, le milieu est expansé et donc le contact entre les deux phases est plus faible, réduisant ainsi le transfert.

Dans le cas où la plante est répartie sur trois plateaux, la disposition de ces derniers crée une perte de charge supplémentaire au parcours de la vapeur et ralentit son écoulement à travers les plateaux. Nous sommes en présence d'un régime où l'interaction solide - fluide est négligeable, le rendement en huile est alors faible. Pour de forts débits, l'interaction est améliorée, le transfert de matière est plus élevé.

Nous avons choisi de représenter les courbes de distillation pour chacune des expériences sous forme de courbe histogramme, figures 14 à 22. Cette représentation a l'avantage de fournir des informations sur la composition de l'huile essentielle extraite [81, 116].

L'examen de ces courbes de distillation montre qu'elles ont la même allure et présentent un maximum prononcé en début de distillation. L'augmentation rapide du rendement au début du processus est probablement due à l'entraînement de l'huile superficielle.

De plus, selon Gueorguiev [80, 81] et Nenov [116], un maximum situé au début des courbes histogrammes suggère la présence dans l'huile essentielle d'hydrocarbures monoterpéniques et de monoterpènes oxygénés en grandes proportions.

Les courbes relatives aux essais IV, V et IX présentent une légère augmentation du rendement en huile vers la fin du processus, due éventuellement à l'entraînement de l'huile située dans des sites endogènes.

La courbe relative à l'essai IX est irrégulière, probablement en raison des fluctuations du débit de vapeur.

Par ailleurs, le traitement des résultats du tableau XVII donne un système de huit équations à huit inconnues exprimant la variation du rendement Y en fonction de x_1 , x_2 et x_3 pour chaque expérience et dont la résolution a permis de déterminer les coefficients de l'équation du rendement (VI.11) qui s'écrit alors :

$$Y = 1,259 + 0,082x_1 - 0,238x_2 + 0,092x_3 - 0,016x_1 x_2 - 0,105x_1 x_3 + 0,181x_2 x_3 - 0,157x_1 x_2 x_3$$

(VI.12)

Les valeurs de ces coefficients nous permettent d'évaluer l'influence sur le rendement en huile des effets individuels des paramètres étudiés et de leurs interactions. Nous relevons que l'effet simple du débit de distillat x_2 sur le rendement est prédominant par rapport aux effets simples de la masse de matière végétale x_1 et de la répartition x_3 . Parmi les effets conjugués de deux paramètres, les plus importants sont les interactions débit de distillat-nombre de plateaux et masse de matière végétale-nombre de plateaux. Le rendement est également affecté par l'interaction des trois paramètres.

Par ailleurs, l'écart (estimé au centre du cube de coordonnées (0, 0, 0)) entre le modèle proposé et les résultats expérimentaux est de 12,4%. Cette valeur est acceptable dans la mesure où le modèle mathématique ne tient pas compte des paramètres liés à la matière végétale ; or l'expérience a montré que ceux-ci ont une influence non négligeable sur le rendement en huile essentielle.

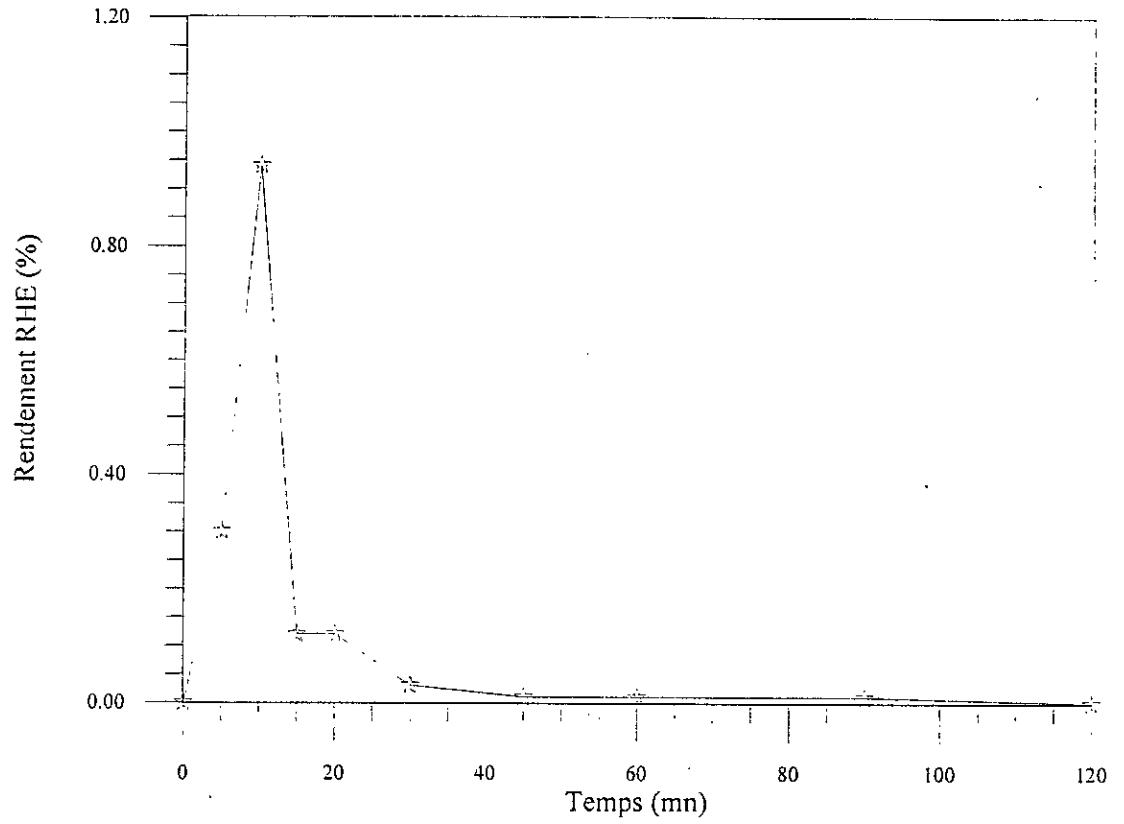


Figure 14 : Courbe de distillation : Essai I (-1, -1, -1)

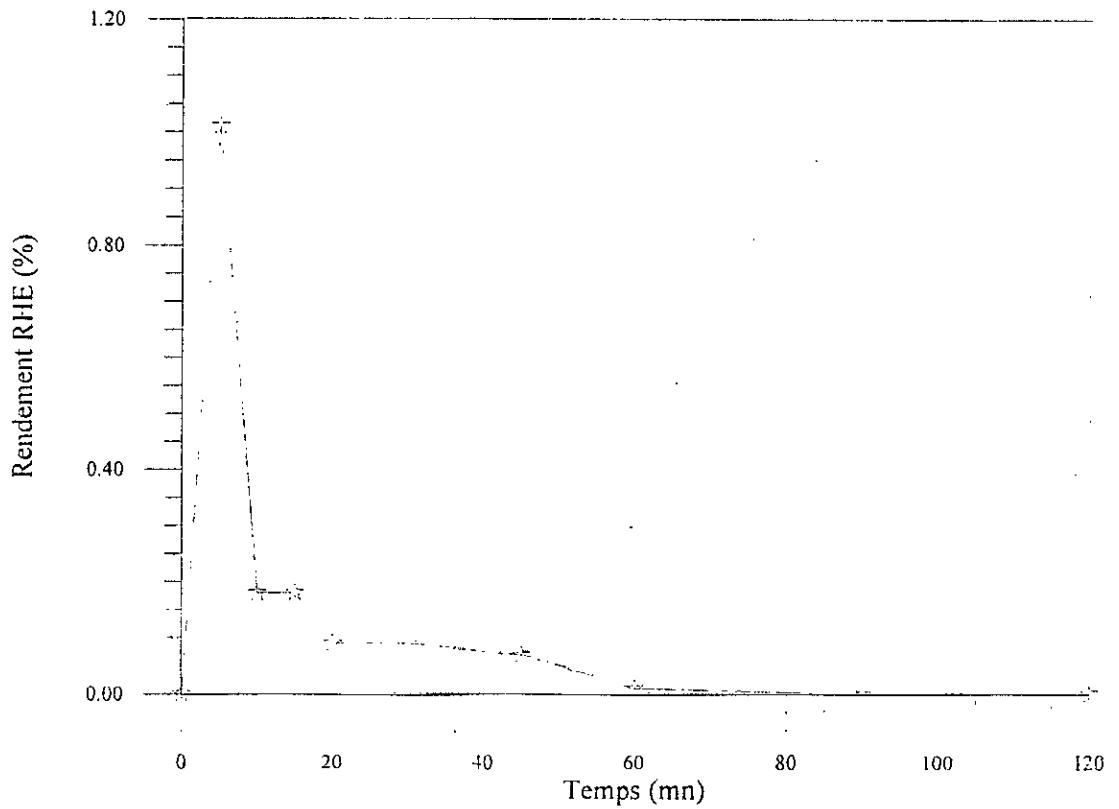


Figure 15 : Courbe de distillation : Essai II (+1, -1, -1)

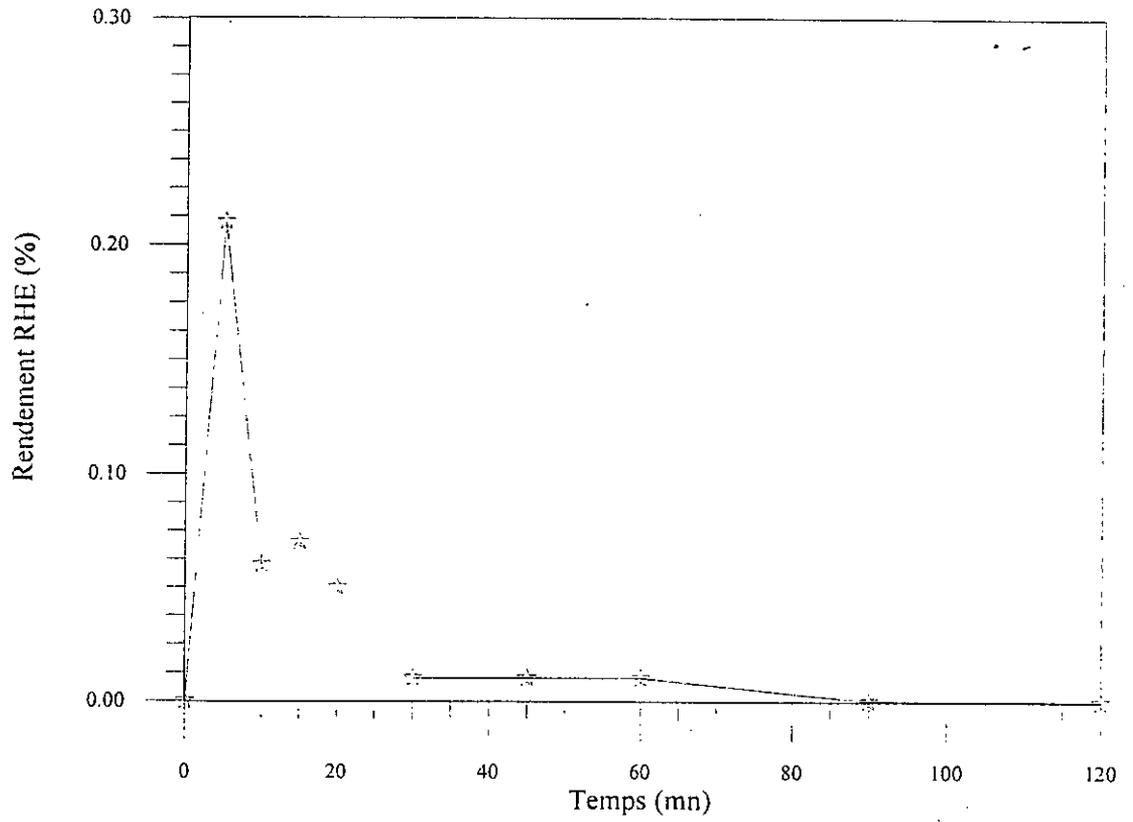


Figure 16 : Courbe de distillation : Essai III (-1, +1, -1)

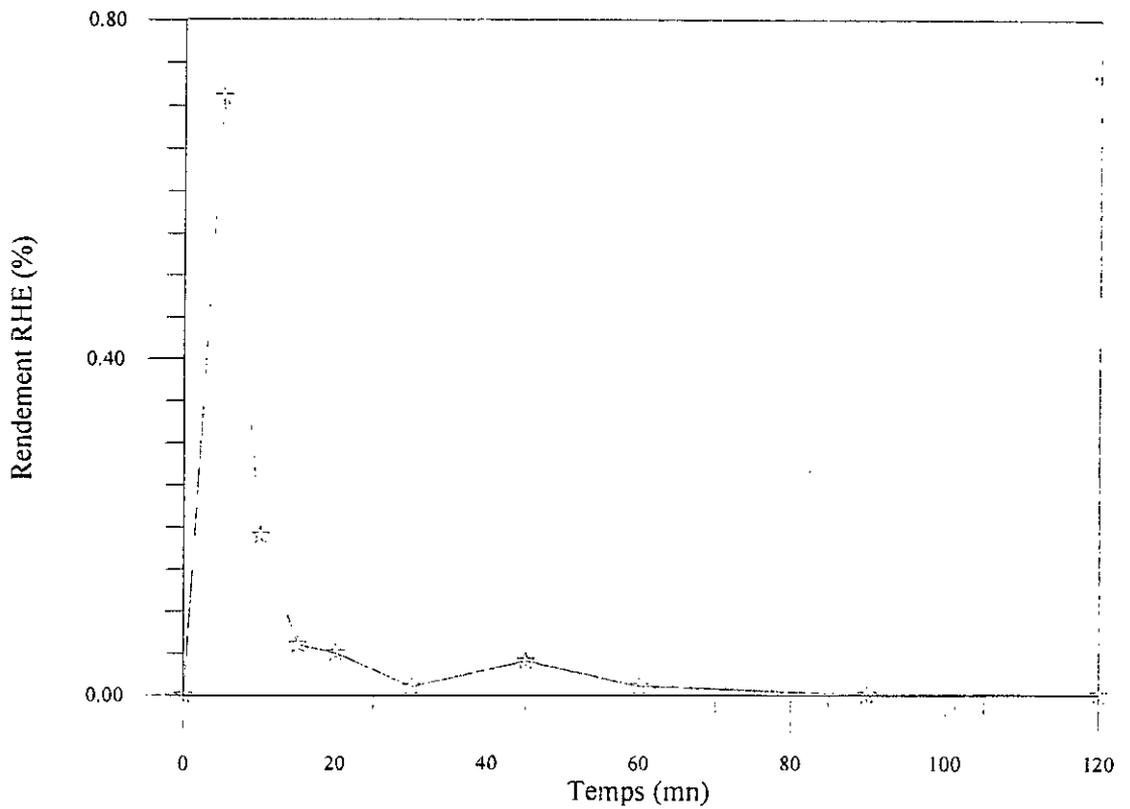


Figure 17 : Courbe de distillation : Essai IV (+1, +1, -1)

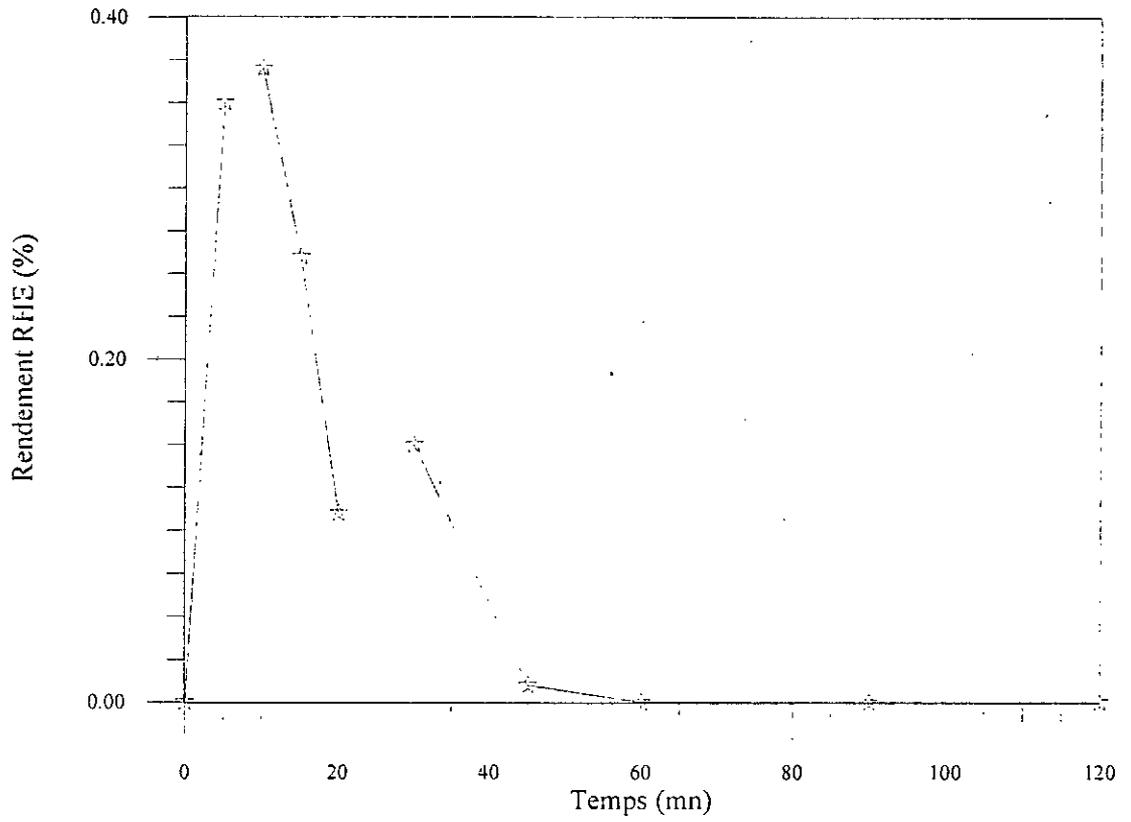


Figure 18 : Courbe de distillation : Essai V (-1, -1, +1)

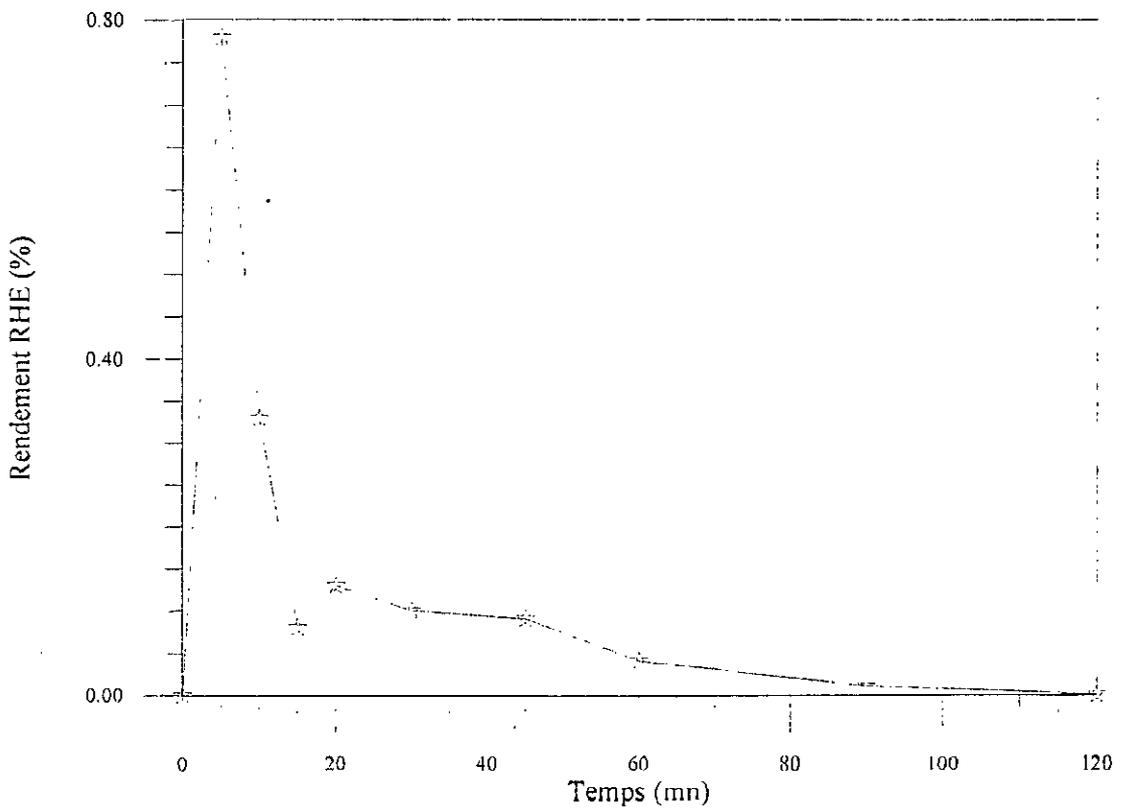


Figure 19 : Courbe de distillation : Essai VI (+1, -1, +1)

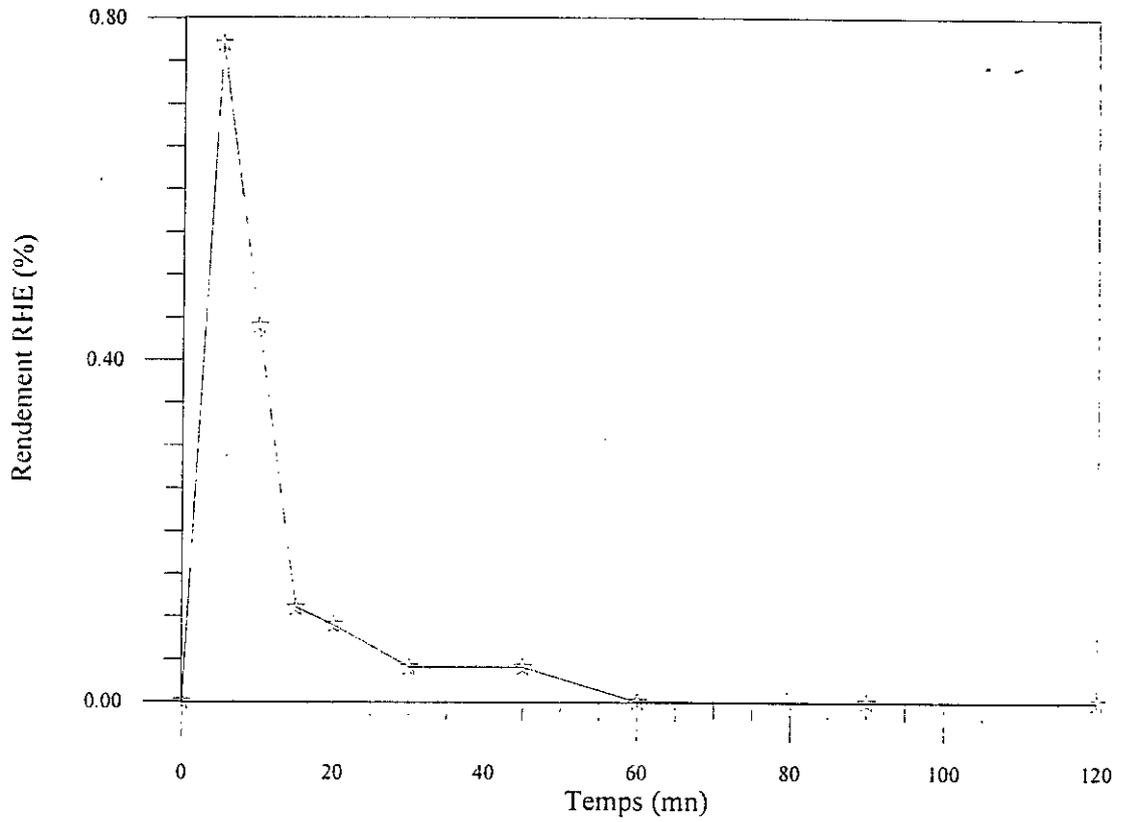


Figure 20 : Courbe de distillation : Essai VII (-1, +1, +1)

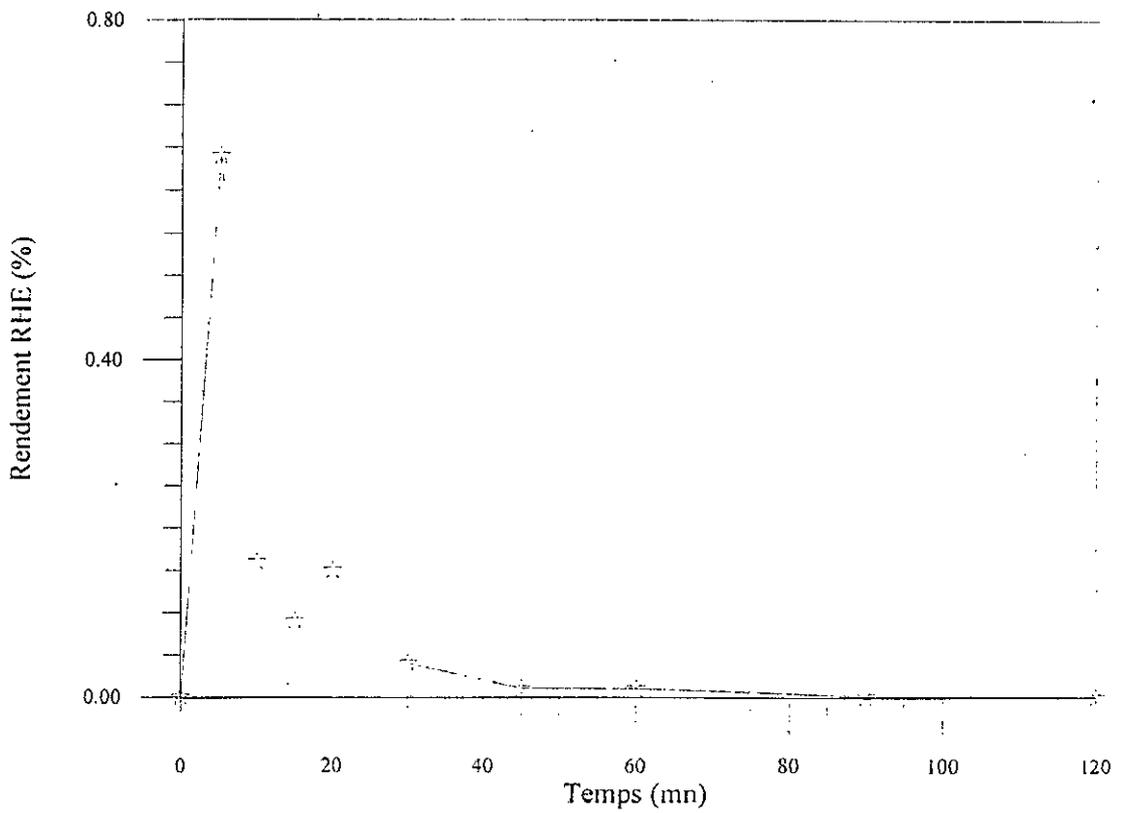


Figure 21 : Courbe de distillation : Essai VIII (+1, +1, +1)

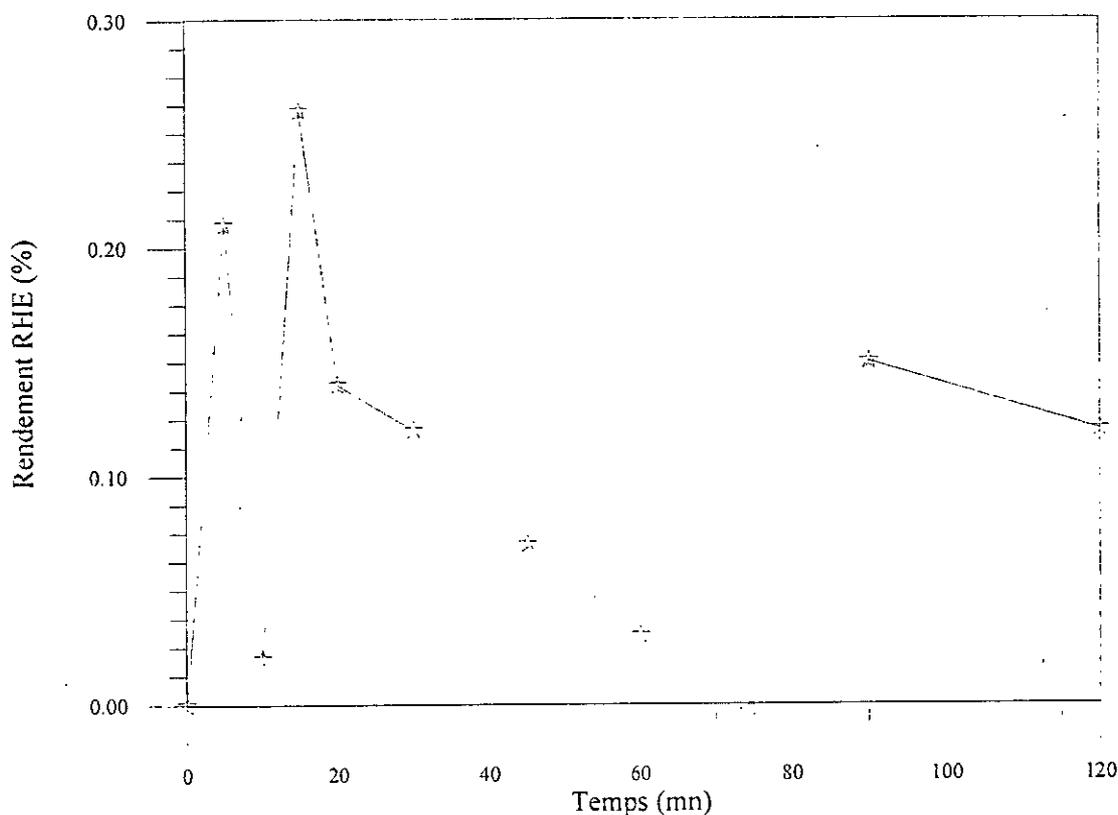


Figure 22 : Courbe de distillation : Essai IX (0, 0, 0)

II.3. Etude de l'influence des paramètres intrinsèques

II.3.1. La période de cueillette [30]

Le rendement ainsi que la teneur relative des constituants majoritaires de l'huile essentielle obtenue par entraînement à la vapeur d'eau des quatre lots de plante cueillis à différentes périodes du cycle végétal sont rassemblés dans le tableau XVIII.

Sur le plan quantitatif, le meilleur rendement est obtenu en pleine floraison, alors que du point de vue qualitatif, nous notons la présence d'hydrocarbures monoterpéniques, de monoterpènes oxygénés et de sesquiterpènes déjà signalés dans la littérature.

Par ailleurs, l'examen du tableau XVIII, montre une variation de la composition de l'huile essentielle et plus précisément une évolution de la teneur de ses constituants selon la période de récolte de la plante.

Ainsi, nous remarquons que durant tout le cycle végétal, le 1,8-cinéole est le constituant prépondérant dans l'huile mais à des teneurs différentes. Relativement importante en pleine boutonisation (39,6 %) et en début de floraison (41,7%), elle devient plus faible en pleine et après floraison avec moins de 20%.

Le pourcentage en camphre, est optimal en pleine boutonisation avec 26 %; il diminue à 9,3 % en début de floraison, puis remonte pour se stabiliser autour de 11 % le reste du cycle.

De plus, la teneur relative des autres constituants appartenant à des familles chimiques différentes évolue différemment en fonction de la période de végétation de la plante. En effet, la teneur en hydrocarbures monoterpéniques (α -pinène, β -pinène et camphène) est maximale

en pleine floraison (18,7 %), alors que celles des alcools (bornéol et α -terpinéol), des esters (acétate de bornyle) et des sesquiterpènes (β -caryophyllène) le sont après floraison.

Tableau XVIII : Rendement et teneurs des constituants majoritaires de l'huile essentielle de romarin en fonction de la période de récolte

Composés	Teneur relative (%)			
	Pleine boutonisation	Début de floraison	Pleine floraison	Après floraison
α -pinène	2,5	4,8	16,9	7,1
camphène	1,7	2,3	tr < 0,05	tr < 0,05
β -pinène	0,9	3,4	1,8	3,8
1,8-cinéole	39,6	41,7	17,2	16,0
camphre	26,0	9,3	11,9	11,6
bornéol	9,0	6,7	2,2	2,7
α -terpinéol	4,2	4,5	9,3	12,8
acétate de bornyle	2,3	1,3	1,7	2,9
β -caryophyllène	4,9	5,4	9,9	13,6
Rendement (%)	0,64	0,85	1,07	0,78

De telles variations de la composition de l'huile essentielle reflètent les changements importants qui se produisent au cours du cycle végétal de la plante. De ce fait, la récolte de celle-ci en vue de l'extraction de son huile essentielle doit se faire pendant une période précise de sa végétation, selon la qualité recherchée. Dans ce cas, un compromis entre la composition et le rendement en huile doit être envisagé.

II.3.2. Le stockage

L'étude de l'influence du stockage de la plante a aussi bien porté sur le rendement en huile que sur la composition de celle-ci.

a. Influence de la durée de stockage

L'huile essentielle extraite de la plante fraîche et stockée pendant plusieurs semaines a été analysée par chromatographie en phase gazeuse dans les conditions déjà citées. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IXX.

L'examen de ce tableau montre que le rendement augmente durant les deux premières semaines de stockage, puis diminue régulièrement. Après vingt semaines de conservation, le rendement en huile n'est que de 0,58%.

L'augmentation du rendement durant les deux premières semaines de conservation laisse supposer que la plante continue à produire de l'huile essentielle. Des observations similaires ont été rapportées pour d'autres plantes par Gueorguiev [81]. Cet auteur attribue ce phénomène au fait que les cellules sécrétrices continuent à produire des terpènes grâce à l'assimilation et au métabolisme des glucosides contenus dans le tissu végétal. Cette fonction particulière des cellules sécrétrices de l'huile essentielle est appelée respiration terpénique.

Tableau IXX : Influence de la durée de stockage sur le rendement et la composition de l'huile essentielle de romarin

Composés	Durée de stockage (nombre de semaines)						
	0	1	2	4	6	8	12
	Teneur relative (%)						
α -pinène	5,2	9,6	8,1	9,4	8,1	8,1	4,8
β -pinène	5,7	8,1	6,8	6,6	3,1	4,6	3,2
myrcène	1,7	1,9	2,4	1,8	1,5	1,4	1,4
p-cymène	2,2	1,9	1,9	1,7	2,2	1,6	1,6
1,8-cinéole	52,4	49,1	48,1	47,1	43,0	36,2	34,3
camphre	12,6	5,6	8,0	6,7	8,6	11,0	6,1
bornéol	3,4	2,3	2,7	2,4	3,7	4,0	3,8
α -terpinéol	2,1	1,8	2,0	2,6	2,8	2,7	3,3
acétate de bornyle	1,1	0,9	1,2	1,0	2,9	2,7	2,8
β -caryophyllène	4,2	4,7	5,6	6,6	7,4	7,8	13,4
α -humulène	0,5	1,2	1,2	1,4	1,3	1,3	3,2
γ -cadinène	0,2	0,3	0,5	0,5	1,8	1,0	2,3
δ -cadinène	0,3	0,8	0,9	1,0	2,4	2,0	4,6
Taux d'humidité H(%)	20,0	14,0	13,2	12,8	12,5	11,8	11,0
R _{HE} (%)	1,09	1,17	1,50	1,39	1,26	1,24	1,12

Parallèlement à cela, nous observons une diminution régulière des teneurs dans l'huile essentielle des composés monoterpéniques et une augmentation des concentrations des sesquiterpènes.

Ces variations de concentrations peuvent être attribuées à une évaporation partielle des constituants volatils de l'huile pendant le stockage conduisant ainsi à une augmentation apparente des produits lourds.

b. Influence du mode de stockage

Les résultats obtenus lors de l'extraction de l'huile essentielle de la plante conservée à l'air libre et celle stockée dans des bocaux hermétiques en verre transparent sont donnés dans le tableau XX.

Nous avons constaté que la plante stockée dans les bocaux hermétiques en verre transparent a été conservée dix jours. Au delà, des moisissures sont apparues et la plante a commencé à pourrir. La plante stockée à l'air libre a pu être conservée pendant plusieurs mois.

Que ce soit pour la plante conservée à l'air libre ou dans les bocaux donc sans circulation d'air, nous constatons une augmentation du rendement au début puis une diminution.

Concernant la composition de l'huile, nous remarquons une diminution des monoterpènes et une augmentation des produits lourds, particulièrement dans le cas de l'huile extraite de la plante conservée dans les bocaux. Cela pourrait être dû à d'éventuelles transformations photo-chimiques au sein de la plante se trouvant dans un milieu fermé sans renouvellement d'air mais au contact de la lumière.

Tableau XX : Influence du mode de stockage sur le rendement et la composition de l'huile essentielle de romarin

Composés	Plante fraîche	Stockage avec circulation d'air						Stockage sans circulation d'air
	Durée de stockage (nombre de semaines)							
	0	1	2	4	6	8	12	1
	Teneur relative (%)							
α -pinène	5,2	9,6	8,1	9,4	8,1	8,1	4,8	5,1
β -pinène	5,7	8,1	6,8	6,6	3,1	4,6	3,2	5,2
myrcène	1,7	1,9	2,4	1,8	1,5	1,4	1,4	---
p-cymène	2,2	1,9	1,9	1,7	2,2	1,6	1,6	---
1,8-cinéole	52,4	49,1	48,1	47,1	43,0	36,2	34,3	42,5
camphre	12,6	5,6	8,0	6,7	8,6	11,0	6,1	11,4
bornéol	3,4	2,3	2,7	2,4	3,7	4,0	3,8	4,3
α -terpinéol	2,1	1,8	2,0	2,6	2,8	2,7	3,3	3,2
acétate de bornyle	1,1	0,9	1,2	1,0	2,9	2,7	2,8	13,7
β -caryophyllène	4,2	4,7	5,6	6,6	7,4	7,8	13,4	9,2
α -humulène	0,5	1,2	1,2	1,4	1,3	1,3	3,2	---
γ -cadinène	0,2	0,3	0,5	0,5	1,8	1,0	2,3	---
δ -cadinène	0,3	0,8	0,9	1,0	2,4	2,0	4,6	---
produits lourds non identifiés								6,2
Taux d'humidité H (%)	20,0	14,0	13,2	12,8	12,5	11,8	11,0	15,2
R _{HE} (%)	1,09	1,17	1,50	1,39	1,26	1,24	1,12	1,52

c. Influence de la nature du bac de stockage

L'entraînement à la vapeur d'eau de la plante stockée dans des sacs en jute et dans des sacs en plastique a donné les résultats regroupés dans le tableau XXI.

L'examen de ces résultats montre que le rendement et la composition de l'huile essentielle varient de la même manière que pour les cas précédents. Cependant les valeurs obtenues pour la plante conservée dans des sacs en plastique sont plus élevées. Ceci est probablement lié au fait que dans ce cas la matière végétale se dessèche plus lentement en raison du plastique qui limite l'évaporation de son humidité et de l'huile superficielle et par conséquent des constituants volatils.

d. Influence de la lumière

La plante fraîche a pu être conservée deux jours dans les bocaux teintés contre dix jours dans les bocaux transparents. Il semble donc que la lumière joue un rôle important dans le métabolisme des végétaux en maintenant une certaine activité cellulaire qui permet à la plante de rester en vie pendant un certain temps.

Tableau XXI : Influence de la nature du bac de stockage sur le rendement et la composition de l'huile essentielle de romarin

Composés	Plante fraîche	Sac en jute				Sac en plastique		
	Durée de stockage (nombre de semaine)							
	0	1	2	4	1	2	4	
	Teneur relative (%)							
α -pinène	5,2	2,9	5,9	*tr	6,7	15,7	6,7	
β -pinène	5,7	3,1	3,1	tr	3,4	11,0	6,7	
1,8-cinéole	52,4	47,5	38,8	2,3	41,0	45,7	46,9	
camphre	12,6	4,8	11,7	7,9	1,6	1,5	12,1	
bornéol	3,4	4,1	4,4	5,7	3,4	0,8	tr	
α -terpinéol	2,1	5,0	2,9	6,4	2,7	0,6	tr	
acétate de bornyle	1,1	2,1	2,4	4,0	2,0	0,4	tr	
β -caryophyllène	4,2	10,8	12,5	14,3	7,0	3,2	22,3	
α -humulène	0,5	1,7	2,2	4,3	1,4	0,9	5,3	
Taux d'humidité H (%)	20,0	13,3	13,1	11,0	16,6	15,0	13,0	
R _{HE} (%)	1,09	1,00	1,37	1,00	1,13	1,60	1,36	

*tr : traces < 0,05%

II.4. Effet de l'entraînement à la vapeur d'eau sur la structure de la feuille de romarin

Grâce à des observations au microscope électronique à balayage, nous avons pu visualiser l'impact de l'entraînement à la vapeur d'eau sur la structure de la matière végétale utilisée.

En comparant la photo qui illustre la coupe transversale d'une feuille ayant subi l'entraînement à la vapeur d'eau, figure 24, à celle d'une feuille non traitée, figure 23, nous remarquons que la première présente une structure expansée et poreuse alors que la seconde est caractérisée par une structure compacte.

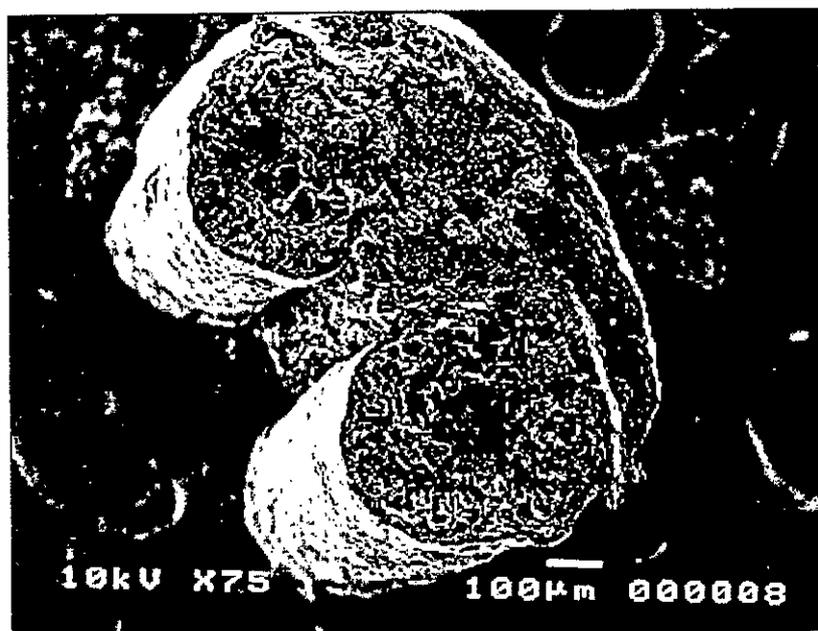


Figure 23 : Coupe transversale d'une feuille de romarin brut (vue d'ensemble)

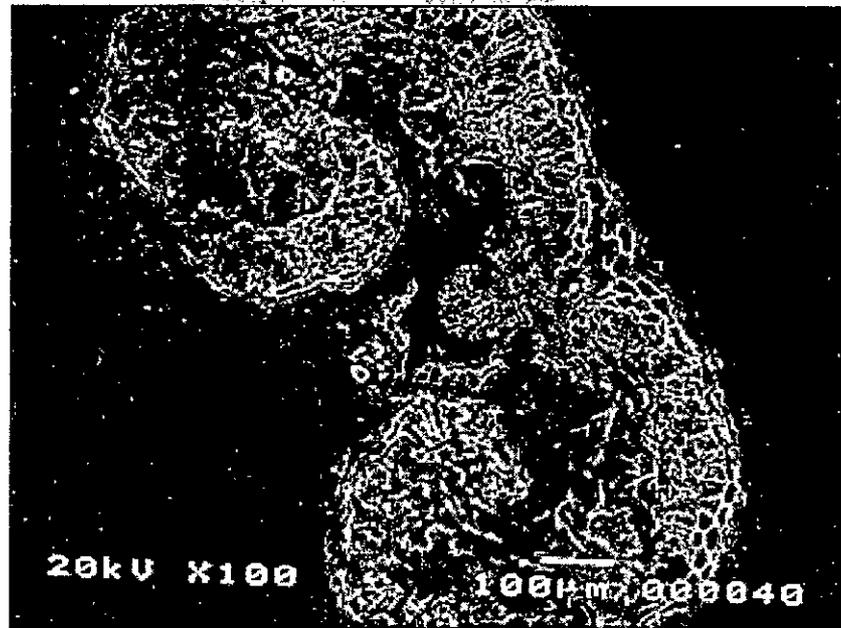


Figure 24 : Coupe transversale d'une feuille de romarin traitée par entraînement à la vapeur d'eau (vue d'ensemble)

Par ailleurs, les dépôts d'huile de la plante traitée par entraînement à la vapeur d'eau représentés à la figure 25 sont complètement aplatis, preuve qu'ils ne contiennent plus d'huile essentielle.

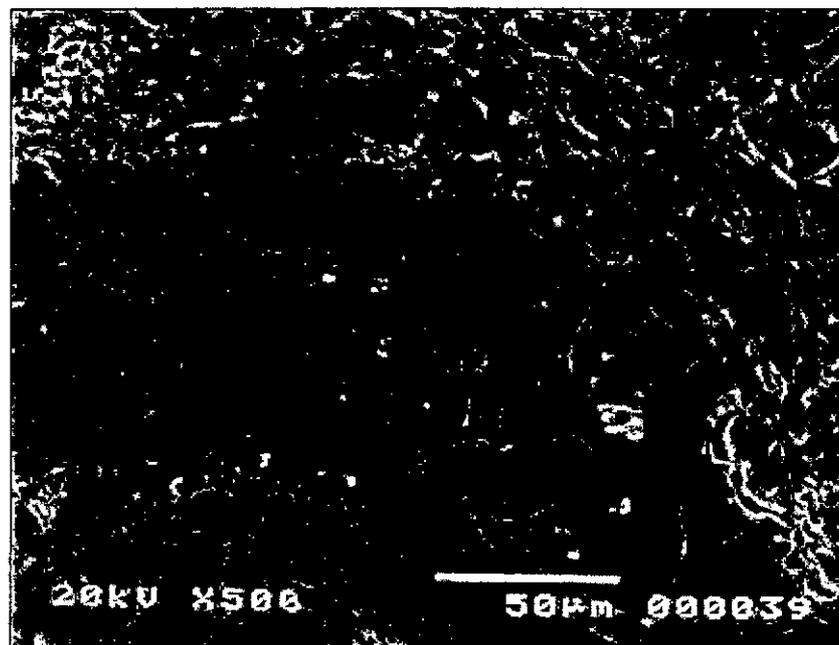


Figure 25 : Dépôts d'huile essentielle d'une feuille de romarin traitée par entraînement à la vapeur d'eau

Chapitre VII

L'Hydrodistillation

VII L'HYDRODISTILLATION

INTRODUCTION

L'hydrodistillation est basée sur le même principe que l'entraînement à la vapeur d'eau, la seule différence est que dans le cas de l'hydrodistillation la matière végétale est en contact direct avec l'eau bouillante. Elle peut flotter sur l'eau ou être complètement immergée selon sa densité et la quantité à traiter. La vapeur formée au sein de l'eau bouillante entraîne l'huile essentielle.

L'entraînement à la vapeur d'eau est le procédé couramment utilisé pour l'extraction des huiles essentielles. Cependant, celles-ci peuvent être récupérées par hydrodistillation. Aussi, dans le but de faire une étude comparative de ces deux procédés, nous avons donc entrepris l'extraction de l'huile essentielle de romarin par hydrodistillation.

I. MATERIELS ET METHODES

I.1. Description de l'appareillage

L'hydrodistillation de l'huile essentielle de romarin a été réalisée à l'échelle laboratoire à l'aide du dispositif expérimental schématisé par la figure 26.

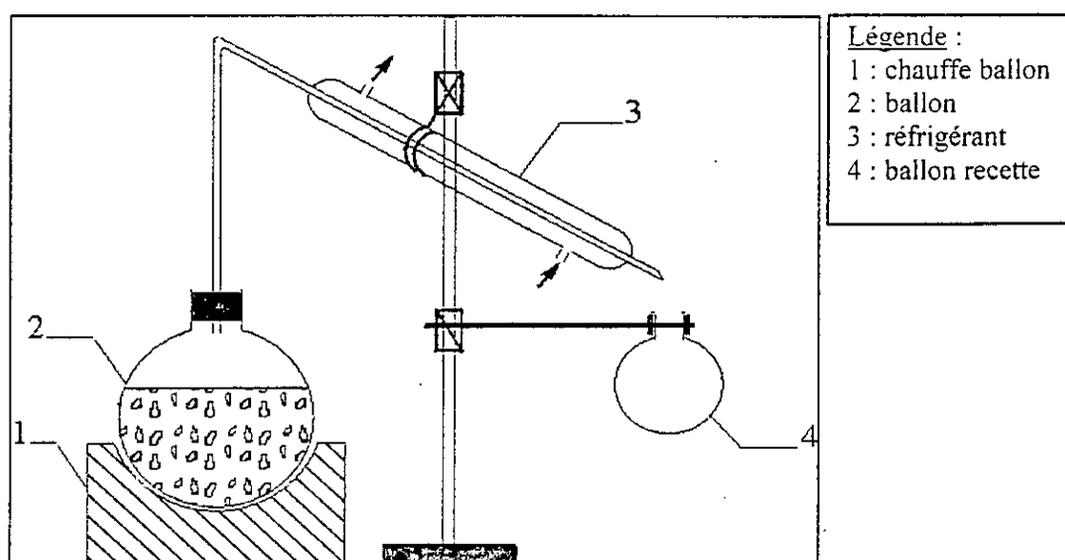


Figure 26 : Dispositif expérimental de l'hydrodistillation de l'huile essentielle de romarin

Celui-ci comprend un ballon d'une capacité de 3 litres contenant la matière végétale baignant dans l'eau bouillante. Ce ballon est relié à un réfrigérant qui sert à condenser la vapeur d'eau contenant l'huile essentielle extraite. Des ballons-recettes de 250 ml sont utilisés pour récupérer le distillat.

I.2. Paramètres intervenant dans l'hydrodistillation

Comme pour l'entraînement à la vapeur d'eau, nous avons des paramètres d'entrée et des paramètres de sortie.

I.2.1. Les paramètres d'entrée

Notre étude a porté sur l'influence du temps d'extraction sur le rendement et la composition de l'huile essentielle extraite par hydrodistillation.

I.2.2. Les paramètres de sortie

Les paramètres de sortie sont les mêmes que ceux choisis pour l'entraînement à la vapeur d'eau :

- le rendement en huile essentielle défini de la même manière par la relation VI.1 ;
- la composition chimique de l'huile essentielle.

I.3. Protocole expérimental

L'un des objectifs de notre étude étant de comparer les procédés d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau et par hydrodistillation, l'extraction de l'huile essentielle de romarin par hydrodistillation a donc été réalisée dans les mêmes conditions que celles fixées pour l'entraînement à la vapeur d'eau.

La matière végétale est disposée dans le ballon de 3 litres contenant de l'eau ; l'ensemble est chauffé jusqu'à ébullition à l'aide d'un chauffe ballon. Le mélange vapeur d'eau - huile essentielle produit au sein du ballon passe dans le réfrigérant où il est condensé. Le distillat est récupéré dans des ballons-recettes. L'huile essentielle est ensuite séparée des eaux de condensation par extraction à l'éther éthylique et est récupérée après évaporation de ce dernier.

I.4. Méthodes d'analyse de l'huile essentielle

L'huile essentielle de romarin récupérée par hydrodistillation a été analysée par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) dans les mêmes conditions que l'huile obtenue par entraînement à la vapeur d'eau.

Les constituants de l'huile ont été identifiés par comparaison de leurs temps de rétention et de leurs spectres de masse à ceux des étalons de référence et à ceux cités dans la littérature [147].

II. RESULTATS

II.1. Analyse de l'huile essentielle [31]

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) de l'huile essentielle a permis d'identifier 29 constituants représentant plus de 90% de l'huile. Les teneurs relatives des différents composés ont été évaluées à partir des chromatogrammes obtenus par détection par ionisation de flamme en supposant que tous les coefficients de réponse sont égaux. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau XXII ; le chromatogramme de l'huile essentielle est représenté par la figure 27.

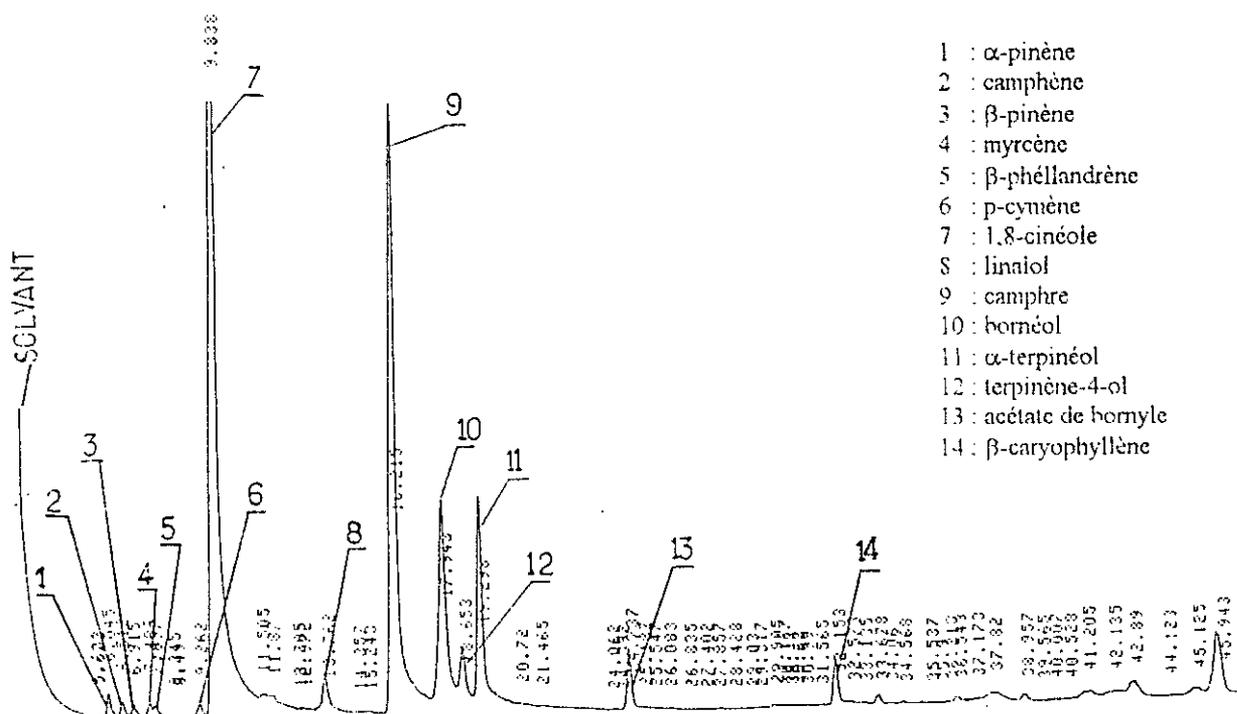


Figure 27 : Chromatogramme de l'huile essentielle de romarin obtenue par hydrodistillation

Tableau XXII: Composition chimique de l'huile essentielle de romarin obtenue par hydrodistillation

Constituant	Teneur relative (%)	Méthodes d'identification		
		a	b	c
α -pinène	0,4	+	+	+
camphène	0,3	+	+	+
β -pinène	0,3	+	+	+
myrcène	tr < 0,05	+	+	+
β -phéllandrène	tr	+	+	+
p-cymène	tr	+	+	+
1,8-cinéole	31,9	+	+	+
γ -terpinène	tr	+	+	+
hydrate de sabinène	0,4	+	+	+
terpinolène	tr	+	+	+
linalol	3,9	+	+	+
camphre	19,7	+	+	+
bornéol	12,1	+	+	+
terpinène-4-ol	4,0	+	+	+
α -terpinéol	12,8	+	+	+
acétate de bornyle	3,1		+	+
α -copaène	0,6		+	+
β -caryophyllène	3,0		+	+
α -humulène	tr		+	+
germacrène-D	tr		+	+
α -muurolène	tr		+	+
α -farnesène	tr		+	+
γ -cadinène	tr		+	+
calamenène	tr		+	+
δ -cadinène	tr		+	+
calacorène	tr		+	+
oxyde de caryophyllène	tr		+	+
oxyde d'humulène	tr		+	+
acide palmitique	tr		+	+

Légende :

a : identification à l'aide d'étalons ;

b : identification à l'aide des spectres de masse ;

c : identification par les indices de rétention.

L'examen du tableau XXII montre que d'un point de vue qualitatif, l'huile essentielle extraite par hydrodistillation est pratiquement identique à celle obtenue par entraînement à la vapeur d'eau. Cependant des différences sont à relever concernant les teneurs des différents constituants identifiés.

En effet, l'huile d'hydrodistillation est caractérisée par de faibles teneurs en hydrocarbures monoterpéniques avec un total de 1,4% seulement. Le 1,8-cinéole reste le constituant principal avec 31,1%, suivi du camphre avec 19,7%. Par ailleurs, nous remarquons que le pourcentage des alcools est relativement élevé avec un total de 32,8%. Quant aux sesquiterpènes, leur proportion reste pratiquement inchangée.

Ces différences dans la composition chimique de l'huile essentielle extraite par hydrodistillation pourrait être dues au fait que la plante soit plongée dans l'eau bouillante pendant toute la durée de traitement, ce contact prolongé ayant probablement entraîné des transformations chimiques suite à des réactions d'hydrolyse des monoterpènes (α - et β -pinènes, myrcène...).

Remarque : La quantité d'huile essentielle recueillie par hydrodistillation étant très faible, nous n'avons pu déterminer ses caractéristiques physico-chimiques.

II.2. Influence du temps d'extraction

L'étude de l'influence du temps d'extraction a aussi bien porté sur le rendement que sur la composition de l'huile essentielle.

a. Influence du temps d'extraction sur le rendement en huile

L'hydrodistillation des parties aériennes de romarin donne un rendement moyen en huile essentielle de 0,44% ; cette valeur est faible comparée à celle obtenue par entraînement à la vapeur d'eau.

Les variations du rendement en huile essentielle illustrées par la figure 28 montrent que l'extraction peut être subdivisée en deux étapes :

- une première étape, allant du début de l'extraction jusqu'à 30 minutes, caractérisée par une augmentation progressive mais assez rapide du rendement. Cette étape, où plus de 88% de l'huile sont récupérés, correspondrait à l'extraction de l'huile superficielle ;
- une seconde étape, plus lente, qui va jusqu'à la fin du processus qui correspondrait à la récupération de l'huile située dans des sites endogènes.

b. Influence du temps d'extraction sur la composition de l'huile essentielle

Pour évaluer l'influence du temps d'extraction sur la composition de l'huile essentielle obtenue par hydrodistillation, les fractions d'huile recueillies à des intervalles de temps réguliers ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse (CPG). Nous avons pu suivre l'évolution de la teneur de quelques constituants majoritaires de l'huile à savoir : le 1,8-cinéole, le camphre, le bornéol, le α -terpinéol, l'acétate de bornyle et le β -caryophyllène. Les résultats obtenus sont représentés par la figure 29.

Nous constatons que le 1,8-cinéole et le camphre sont récupérés en plus grande proportion à 10 minutes du début de l'hydrodistillation. Nous observons par la suite l'extraction simultanée du bornéol, du α -terpinéol, de l'acétate de bornyle et du

β -caryophyllène qui atteignent leurs teneurs optimales au terme de 20 minutes du processus. Au delà de 30 minutes, ces constituants sont à l'état de traces dans l'huile.

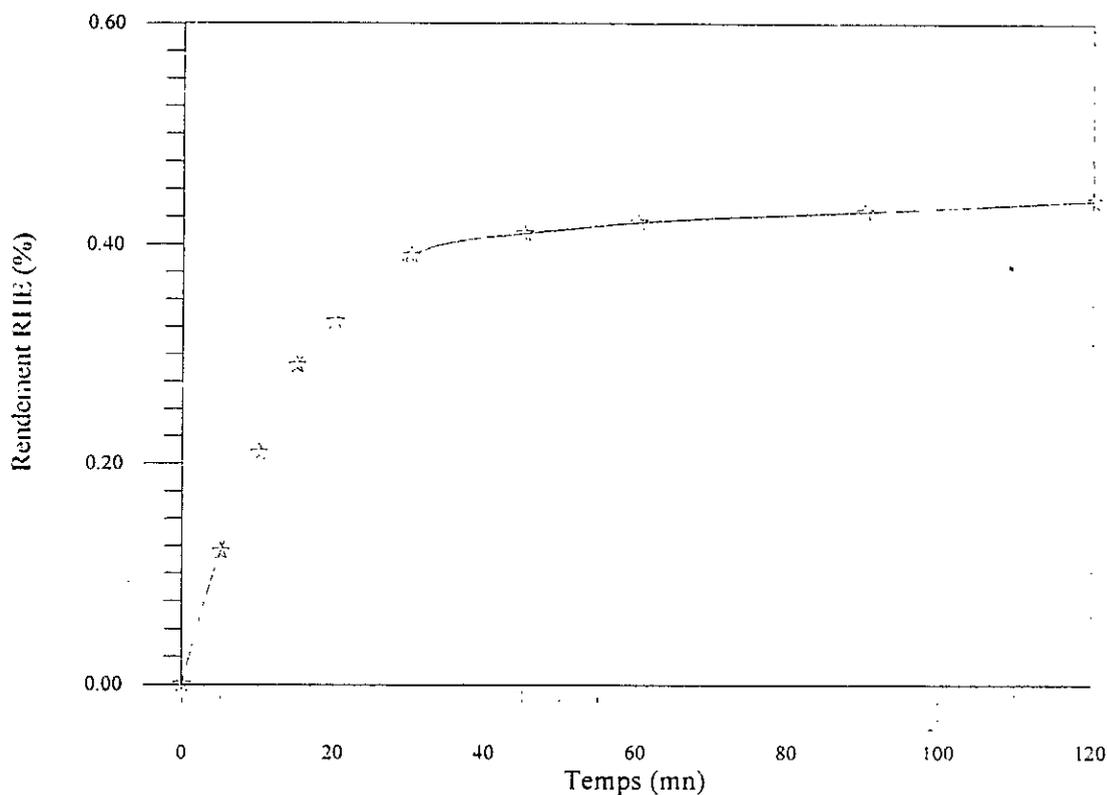


Figure 28 : Evolution du rendement en huile essentielle en fonction du temps

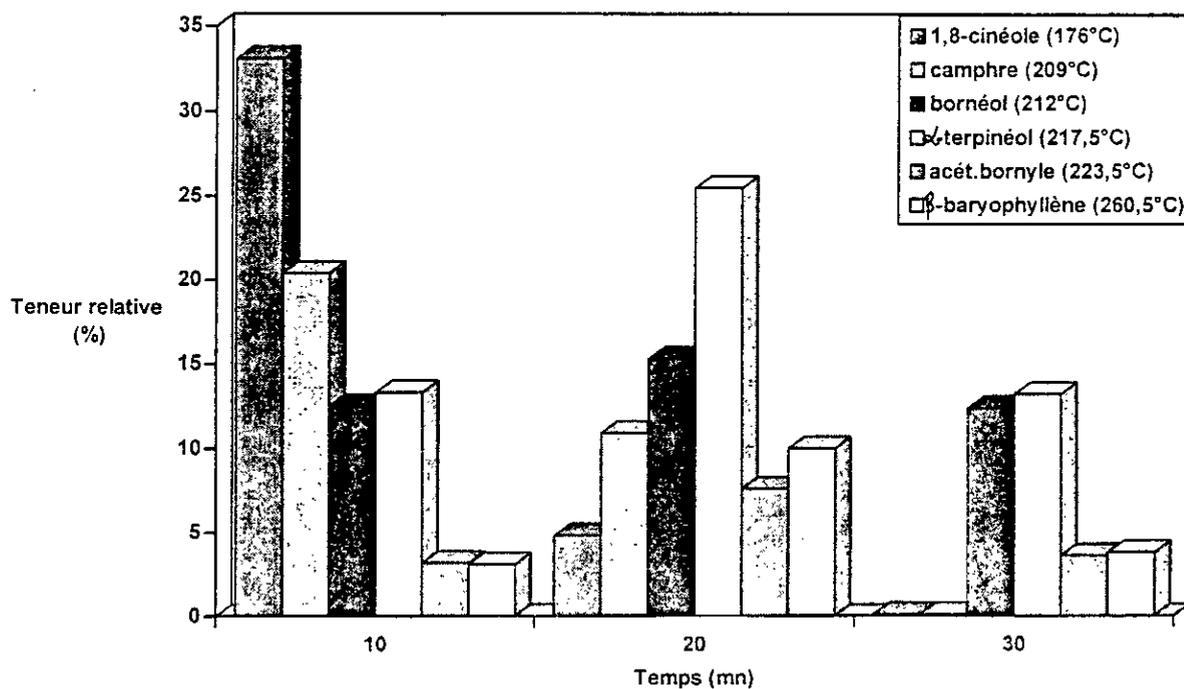


Figure 29 : Variation de la teneur de quelques constituants de l'huile essentielle de romarin obtenue par hydrodistillation

D'autre part, ces résultats montrent que les constituants considérés ne sont pas récupérés dans l'ordre de leurs températures d'ébullition. En effet, le 1,8-cinéole est recueilli en même temps que le camphre alors qu'il est plus volatil. La même remarque est valable pour les autres composés qui ont des températures d'ébullition différentes. Des observations similaires ont été rapportées par Morin et Coll. [114] lors de l'hydrodistillation de la lavande. Ces auteurs suggèrent que l'ordre de sortie des constituants est dicté par leur polarité et non pas par leur volatilité. Il est donc probable que des phénomènes de diffusion et de polarité dus à l'action de l'eau interviennent simultanément lors de l'hydrodistillation de l'huile essentielle.

II.3. Effet de l'hydrodistillation sur la structure de la feuille de romarin

Comme pour l'entraînement à la vapeur d'eau, nous avons réalisé des coupes de feuilles ayant été soumises à une hydrodistillation et les avons observées au microscope électronique à balayage. Dans ce cas également, la feuille traitée par hydrodistillation, figure 31, présente une structure très poreuse et des dépôts d'huile vides (figure 32).

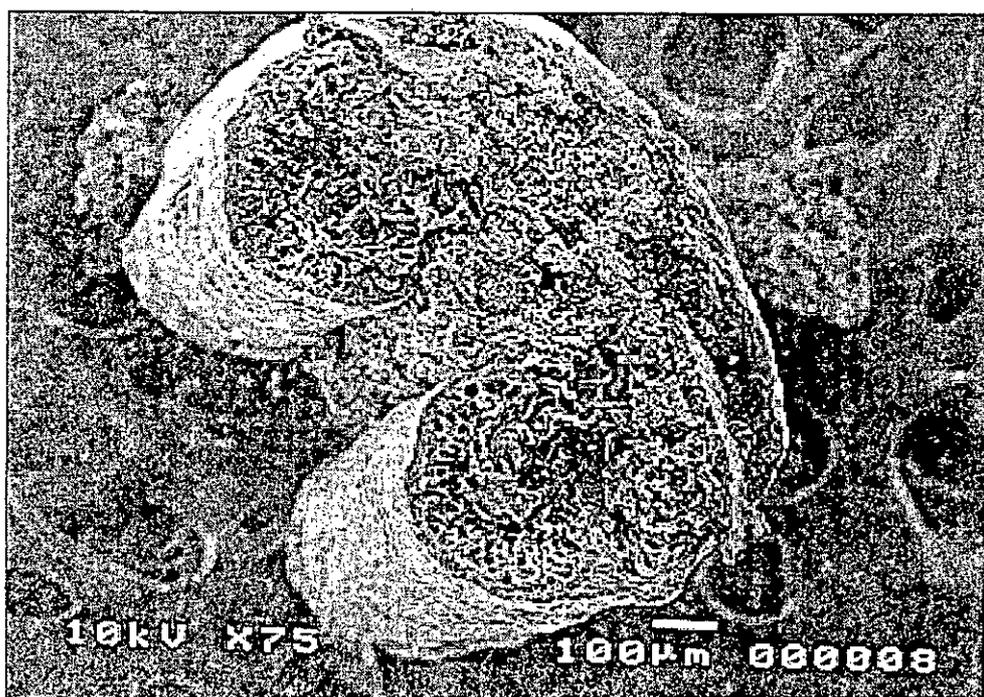


Figure 30 : Coupe transversale d'une feuille de romarin brut (vue d'ensemble)

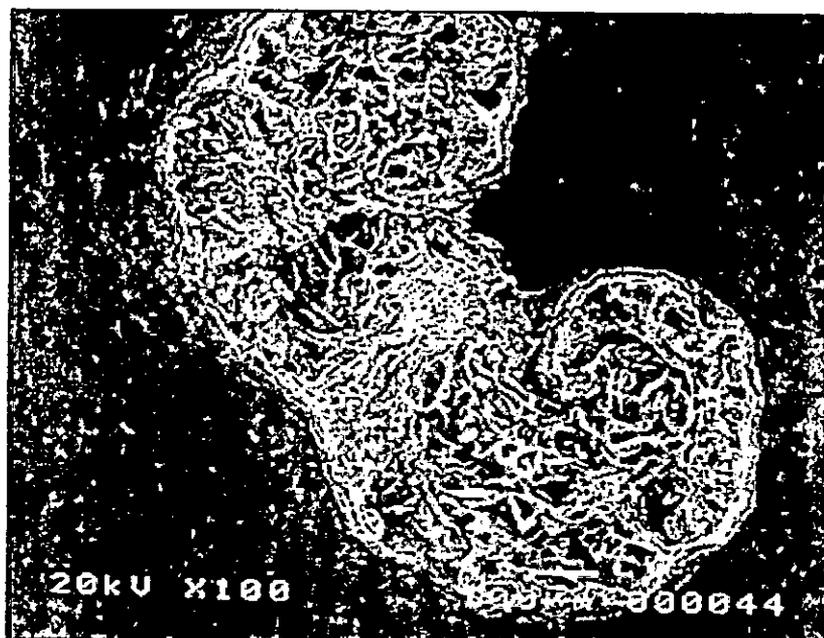


Figure 31 : Coupe transversale d'une feuille de romarin traitée par hydrodistillation (vue d'ensemble)

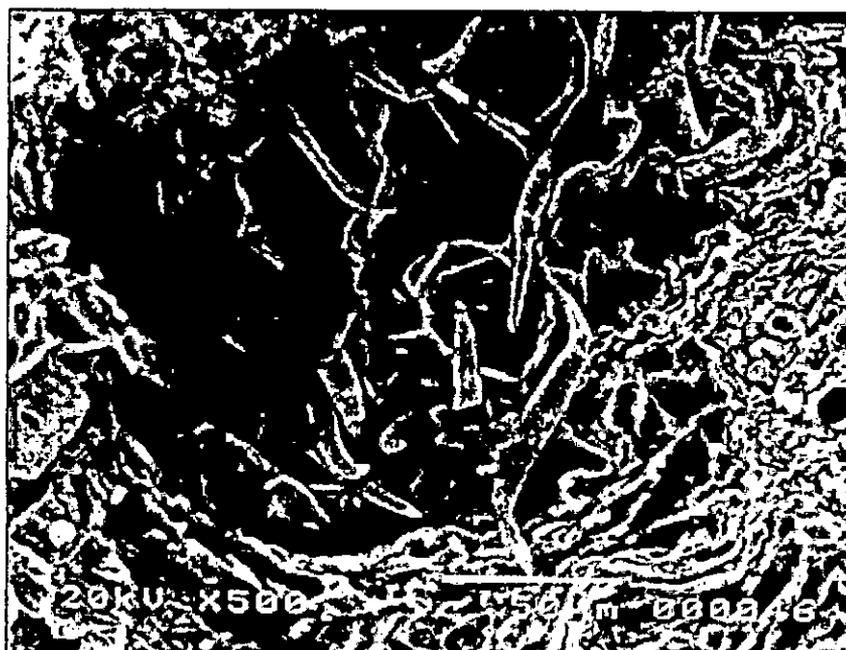


Figure 32 : Dépôts d'huile essentielle d'une feuille de romarin traitée par hydrodistillation

CONCLUSION

L'hydrodistillation de l'huile essentielle de romarin a donné de faibles rendements comparés à ceux obtenus par entraînement à la vapeur d'eau et ceux de la littérature.

L'analyse de l'huile par les méthodes physiques d'analyse telles que la chromatographie en phase gazeuse (CPG) et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) a permis d'identifier 29 constituants représentant plus de 90% de l'huile essentielle. Cette huile est caractérisée par de faibles teneurs en hydrocarbures monoterpéniques et des taux élevés en alcools. Le 1,8-cinéole est le constituant majoritaire avec 32,1% suivi du camphre avec 19,7%.

L'étude de l'influence du temps d'extraction sur le rendement et la composition de l'huile essentielle a montré que le procédé d'hydrodistillation est plus lent que l'entraînement à la vapeur d'eau puisqu'il faut 30 minutes pour extraire plus de 80% de l'huile. Par ailleurs, il semblerait qu'en plus des phénomènes de diffusion, des phénomènes de polarité interviennent puisque les constituants de l'huile ne sont pas récupérés selon leur volatilité.

La structure des feuilles soumises à l'hydrodistillation, observées au microscope électronique à balayage, est expansée et très poreuse ; de plus les dépôts d'huile essentielle sont vides.

Le rendement obtenu par hydrodistillation étant faible et la composition de l'huile essentielle n'étant pas conforme à celles fixées par les normes commerciales et dans la littérature, nous n'avons pas approfondi l'étude de ce procédé.

Chapitre VIII

**La Détente
Instantanée
Contrôlée**

VIII LA DETENTE INSTANTANEE CONTROLEE

INTRODUCTION

Définie et mise au point par ALLAF et coll. [1], la détente instantanée contrôlée (DIC) est une nouvelle technologie appliquée essentiellement dans le domaine du séchage des produits agro-alimentaires (tels que les fruits, légumes, céréales, pâtes alimentaires etc.), des produits non alimentaires (tels que le tabac, certains produits pharmaceutiques) et, plus généralement, des produits altérables à hautes températures.

Bien que récente, la technologie par détente instantanée contrôlée, DIC, a fait l'objet de nombreux travaux. Elle a été appliquée pour la première fois au séchage des légumes [101] (carottes, pommes de terre, oignons, petits pois...), puis à celui des fruits [128]. Son application s'est ensuite étendue à d'autres domaines tels que l'amélioration de la cuisson des céréales [83], des pâtes alimentaires [102] ainsi que la déshydratation de divers biomatériaux [103].

Actuellement, des recherches sont entreprises dans le domaine biologique où elle est appliquée pour la destruction de micro-organismes [52] et également dans le domaine de l'extraction des huiles essentielles et des arômes [129, 130].

La technologie de la DIC, consiste à soumettre le produit considéré à un traitement thermique de courte durée sous haute pression (< 20 bar) et haute température (< 200°C). Une détente vers une pression relativement basse pouvant, généralement, aller de la pression atmosphérique au vide est ensuite effectuée. Cette détente provoque des phénomènes d'autovaporisation au sein du produit traité engendrant ainsi des contraintes mécaniques. Celles-ci, étroitement liées à des processus complexes d'alvéolation, entraînent des modifications dans la structure et la texture du produit.

Ces phénomènes d'alvéolation dépendent des conditions opératoires de traitement (pression, température, temps de traitement etc.) mais également des propriétés intrinsèques des produits considérés (physiques, thermiques, thermodynamiques, hydro-thermo-rhéologiques...).

Le séchage est un procédé de séparation, fondé sur la volatilité, permettant d'éliminer de l'eau ou des produits volatils. Or, dans le cas des plantes aromatiques, l'huile essentielle est généralement contenue dans des dépôts superficiels. Il est donc possible de faire une analogie

entre les procédés de séchage et ceux d'extraction des huiles essentielles par entraînement à la vapeur d'eau ou par hydrodistillation.

Nous nous sommes donc proposé d'étudier l'application de la technologie de détente instantanée contrôlée à l'extraction de l'huile essentielle de romarin. Cette opération originale permet de modifier la structure de la matière végétale en provoquant son expansion. L'accessibilité à l'huile au sein de la plante est augmentée et le transfert de matière se trouve ainsi facilité. L'autovaporisation, avec des pressions partielles différentes, qui accompagne la détente, a pour conséquence la séparation liquide - solide et donc l'extraction de l'huile essentielle.

Ce procédé ne nécessite pas un broyage ou un séchage préalable de la matière végétale à traiter. Par ailleurs, le traitement thermique étant localisé et très court, le taux de récupération ainsi que la qualité des arômes recueillis se trouvent améliorés en raison de l'augmentation de la diffusivité globale de la matière (liquide - vapeur) et la disponibilité du liquide dans le produit végétal.

I. MATERIEL ET METHODES

I.1. Description de l'appareillage [101]

Le réacteur utilisé pour l'extraction de l'huile essentielle de romarin, représenté par la figure 33, est un semi-pilote qui a été conçu par l'équipe du Laboratoire de Maîtrise des Technologies Agro-Industrielles (L.M.T.A.I.) de l'Université de La Rochelle en France [101] et réalisé par la société Neu Séchage Industriel.

Il comprend les parties principales suivantes : un autoclave ou chambre de traitement, une vanne électro-pneumatique et un système à vide. De nombreux capteurs de pression et de température assurent le suivi de l'opération. L'ensemble est relié à une chaîne d'acquisition de données.

a. La chambre de traitement

C'est une enceinte cylindrique en acier inoxydable de 22 cm de diamètre et de 12 litres de volume. Elle peut supporter des pressions allant de 0 à 11 bar et des températures allant de la température ambiante à 250°C. L'alimentation se fait par le haut à travers une porte dont l'étanchéité est assurée par un double joint gonflable par de l'air comprimé. Cette porte est munie d'une soupape de sécurité, d'un vérin de blocage en cas de marche et d'une poignée d'ouverture. La température des parois en surchauffe ou en refroidissement (utilisation de la vapeur d'eau ou de l'eau froide) est assurée par une double enveloppe extérieure. Pour éviter la condensation éventuelle de l'eau sur le produit traité, un écran métallique est placé à l'intérieur. Un hublot ainsi qu'un système d'éclairage permettent de visionner, de suivre et, éventuellement de filmer l'opération de traitement du produit. L'ouverture et la fermeture des entrées des fluides sont faites manuellement ou automatiquement à l'aide d'électrovannes. La récupération du condensat et l'évacuation de l'eau condensée se font à l'aide d'un système de purge. L'alimentation de la chambre de traitement par de la vapeur d'eau sous pression est assurée à l'aide de deux réservoirs de 150 litres, disposés entre la source de vapeur et l'autoclave. Ces réservoirs, agréés à 15 bars, permettent d'assurer une montée très rapide en pression de vapeur à des niveaux préalablement fixés. Ils sont reliés à l'autoclave par des vannes électro-pneumatiques fonctionnant en tout ou rien à ouverture rapide type SAMSON

3767. Leur alimentation est réglée par des vannes proportionnelles-intégrales-différentielles (P.I.D.) électro-pneumatiques. La pression dans les deux réservoirs est, éventuellement, fixée à deux valeurs différentes pour permettre une montée de pression en deux paliers. La régulation de la pression et l'ouverture des vannes d'alimentation de la chambre de traitement sont assurées par des régulateurs HONEYWELL.

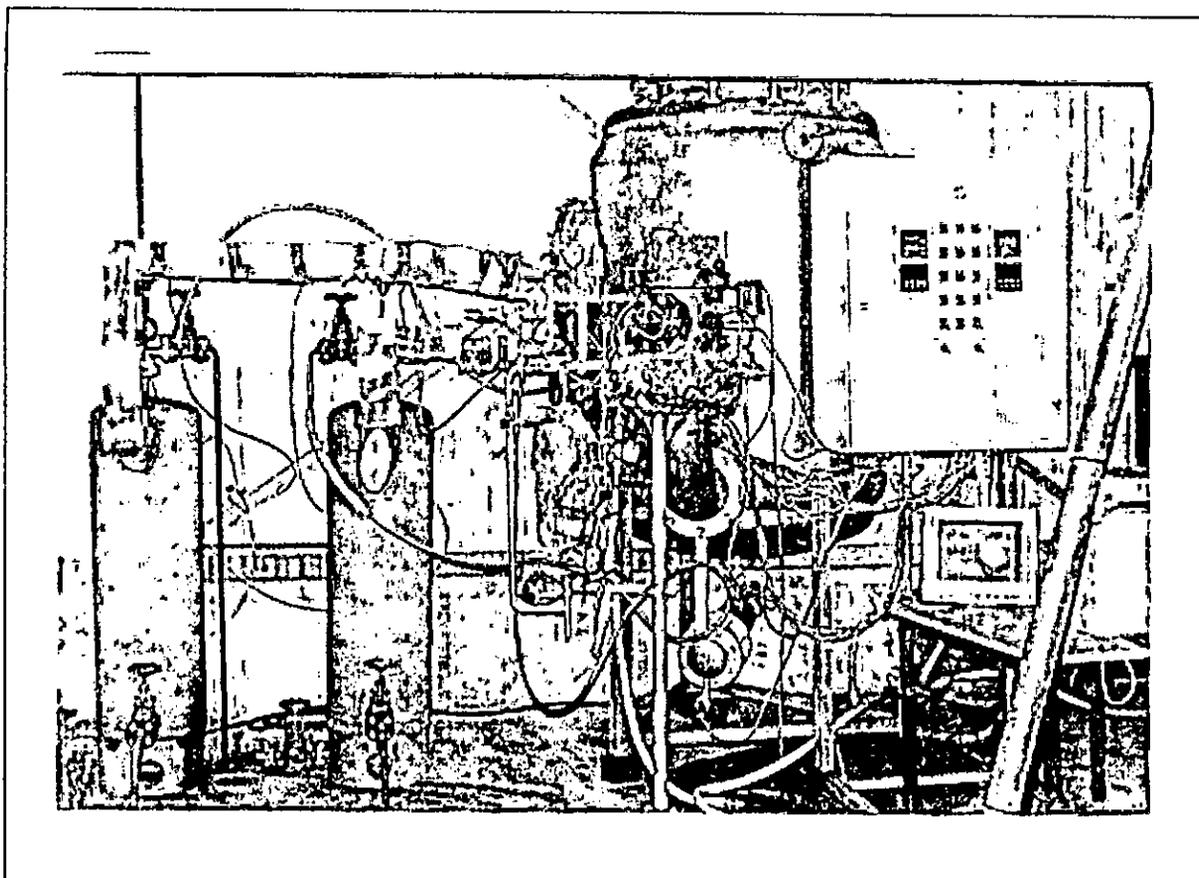


Figure 33 : Réacteur d'extraction par détente instantanée contrôlée

b. La vanne électro-pneumatique

La détente instantanée est assurée par une vanne papillon électro-pneumatique de 200 mm de diamètre.

c. Le système à vide

Il comporte trois parties principales :

- Un réservoir de 1600 litres en acier inoxydable, relié à la chambre de traitement par un conduit en $\frac{1}{4}$ de tour. Une double enveloppe favorise, grâce à une circulation d'eau froide, la condensation de l'eau au sein du réservoir et y assure un vide poussé.
- Une pompe à anneaux liquides HIBON de 4 kW permet d'instaurer une pression de 0,05 bar à l'intérieur du réservoir.

- Un système de sas à deux vannes électriques à ouverture alternative commandée automatiquement. Installé au fond du réservoir, il permet de récupérer le condensat et de surveiller son niveau.

d. La chaîne d'acquisition de données

Les capteurs de pression et de température sont en grande partie installés à l'intérieur de la chambre de traitement. Il s'agit de thermocouples de type Chromel-Alumel (K) et de capteurs de pression de type Entran EPN.M.M10HT.10A. Des passages sous vide AUXITROL-PL.16.8 assurent leur connexion à la chaîne d'acquisition de données.

Des cartes électroniques et un logiciel ADDISP, conçus par le service électronique de l'Université de Technologie de Compiègne (U.T.C.), servent à l'acquisition et au stockage des données sur micro-ordinateur.

Un tableau de commande permet le pilotage manuel ou automatique du procédé. Le pilotage automatique est assuré par des régulateurs de type JUMO D 95.630 et JUMO D 95.640. Ces derniers commandent les vannes électriques et électro-pneumatiques et régulent les cycles de traitement. L'ensemble est géré par un automate SIEMENS de type SIMATIC S5-100V-CPV100.

I.2. Paramètres intervenant dans la technologie de la DIC

Plusieurs paramètres interviennent ; ils peuvent être de deux types :

- intrinsèques liés au produit traité ;
- opératoires liés au procédé lui même.

I.2.1. Paramètres intrinsèques

Ce sont des paramètres liés à la nature et la structure de la matière (élasticité, viscosité, chaleurs massiques du produit sec et humide, porosité...) ; cependant, leur évolution dépend des paramètres opératoires. Bien qu'ils interviennent dans les différents procédés, nous ne nous intéresserons pas à ces paramètres en raison de l'absence de moyens pouvant les déterminer dans les conditions opératoires choisies. Notre travail se limitera donc à l'étude des paramètres opératoires liés au procédé. Le seul paramètre intrinsèque que nous aborderons sera la teneur en eau de la matière végétale avant son traitement.

I.2.2. Paramètres opératoires

Ces paramètres sont directement liés au procédé et peuvent être divisés en quatre catégories : pression (P), température (T), temps (t) et teneur en eau (W).

a. Pression

Plusieurs pressions sont à considérer :

- Pression initiale P_0 : c'est la pression initiale de l'air avant l'injection de la vapeur d'eau. C'est une variable indépendante qui permet de déterminer le taux de la pression partielle d'air par rapport à la pression totale de traitement.
- Pression de traitement P : elle définit la pression totale dans l'autoclave. C'est une variable indépendante.

- Pression partielle de la vapeur d'eau P_V : elle correspond à la pression de la vapeur d'eau dans l'autoclave et peut être déterminée par la relation suivante : $P = P_0 + P_V$.
- Pression du vide P_{ri} : c'est la pression dans le réservoir à vide ; elle est limitée par la puissance de la pompe à vide et du système de refroidissement et est contrôlée à l'aide d'une micro-vanne à fuite. C'est une variable indépendante.
- Pression finale P_{rf} : elle définit la pression du système après la détente et dépend des pressions P , P_0 et P_{ri} du système de refroidissement ainsi que du rapport de volume entre l'autoclave et le réservoir.

b. Température

Comme pour les pressions, nous devons considérer plusieurs températures :

- Température initiale T_0 : c'est la température initiale des parois de l'autoclave. Elle peut influencer sur la nature de la vapeur de traitement dans l'autoclave d'où son importance.
- Température de traitement T : ce paramètre est déterminé par la pression partielle P_V de la vapeur et par son état (surchauffée ou humide) dans l'autoclave.
- Température finale T_f : elle correspond à la température du produit après la détente et dépend principalement de la pression finale P_{rf} .
- Température dans le réservoir à vide avant la détente T_{ri} : elle dépend de la pression dans le réservoir à vide P_{ri} et de la présence d'eau de refroidissement dans la double enveloppe de ce réservoir.
- Température dans le réservoir à vide après la détente T_{rf} : elle dépend des mêmes paramètres que T_{ri} et P .

c. Temps

Plusieurs valeurs de temps interviennent dans le procédé par DIC.

- Temps de mise sous haute pression t_p : ce paramètre dépend du débit de vapeur d'eau et des dimensions de la chambre de traitement.
- Temps de séjour t : il correspond au temps de séjour à haute pression et à haute température. C'est une variable indépendante.
- Temps de la détente τ : ce temps correspond à la durée de passage de la pression dans l'autoclave de P à P_{rf} .
- Temps de chute de la température τ_T : c'est la durée correspondant au passage de la température du matériau de T à T_f .

d. Teneur en eau

Trois teneurs en eau sont à considérer :

- Teneur en eau initiale W_0 : c'est la teneur initiale en eau du produit. Ce paramètre dépend du degré de séchage initial, dans le cas où le produit est séché pour être stocké avant le traitement.

- Teneur en eau W : ce paramètre indépendant définit la teneur en eau du produit juste avant son traitement.
- Teneur en eau résiduelle juste après la détente W_f : cette variable est liée à plusieurs autres paramètres et à la nature du produit.

Parmi tous ces paramètres opératoires, seuls trois sont systématiquement étudiés pour tous les produits, séparément ou en utilisant des plans d'expériences. Ces paramètres sont : la pression totale dans l'autoclave P (en bar), le temps de séjour à haute pression et à haute température t (en seconde) et la teneur en eau du produit préparé à la détente W (en % ou en grammes d'eau par 100 grammes de matière sèche). Ce sont les paramètres les plus déterminants quant à la qualité du produit fini et dont l'optimisation est propre à chaque produit traité. Les autres paramètres sont fixés à un optimum préalablement déterminé.

Des travaux réalisés sur la technologie de DIC [101], ont montré que les paramètres intervenant ne sont pas indépendants et interagissent entre eux. Il nous a donc semblé judicieux d'étudier l'influence de ces paramètres sur le rendement en huile essentielle séparément et en utilisant les plans d'expériences.

1.3. Etude paramétrique

Cette étude a porté sur la quantification de l'influence sur les paramètres réponses choisis de la pression P , du temps de traitement t , de la teneur en eau initiale ou additionnelle W et du niveau de vide dans la chambre à vide P_{ri} . Les conditions opératoires adoptées sont regroupées dans le tableau XXIII.

Tableau XXIII : conditions opératoires de l'étude paramétrique

P (bar)	t (mn)	W (%)	P_{ri} (mbar)
0,1	1	10	50
1	5	20	100
2	9	30	200
3	13	40	300
4	17	50	500
5	21	60	
$W = 35\%$ $t = 10$ mn $P_{ri} = 50$ mbar	$P = 3$ bar $W = 35\%$ $P_{ri} = 50$ mbar	$P = 3$ bar $t = 10$ mn $P_{ri} = 50$ mbar	$P = 3$ bar $t = 10$ mn $W = 35\%$

Le nombre de détentes a été fixé à un pour tous les essais.

1.4. Etude par plan d'expériences [17]

Le plan d'expériences adopté pour réaliser cette étude est le plan composite central.

Les plans composites centraux constituent un bon outil statistique et sont particulièrement développés dans la méthodologie des surfaces de réponse. Ces plans, avec cinq niveaux pour chaque paramètre, permettent, d'une part, d'évaluer les effets quadratiques

et, d'autre part, de tracer les surfaces de réponse et les contours des iso-réponses en fonction des paramètres opératoires [32, 111]. Un plan composite central est composé de trois parties principales :

- un plan factoriel complet à deux niveaux. Celui-ci a été présenté au Chapitre VI ;
- des répétitions au point central du domaine expérimental dans le but d'estimer la reproductibilité des expériences ;
- des points axiaux ayant pour but l'évaluation des évolutions non linéaires des paramètres. Ces points sont situés sur les axes de chaque variable à une distance α du centre et représentent deux essais par paramètre.

La valeur de α est fixée par la méthode statistique, selon le nombre de paramètres expérimentaux. Elle peut être calculée par la relation suivante :

$$\alpha = \sqrt[4]{N} \quad (\text{VIII.1})$$

où :

N : est le nombre d'essais du plan orthogonal.

Dans ce cas, le plan orthogonal est le plan factoriel à deux niveaux. Le nombre de niveaux pour chaque paramètre est donc de cinq : $(-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha)$.

Le nombre total des essais programmés par le plan composite central est donné par la relation suivante :

$$N = 2^k + N_0 + 2k \quad (\text{VIII.2})$$

où :

k : est le nombre de paramètres.

Nous rappelons qu'un plan est orthogonal si l'estimation de chaque effet est indépendante de celle des autres effets.

Dans le cadre de ce travail, le nombre de paramètres étudiés est égal à trois : la pression totale P , le temps de séjour t à haute pression et à haute température et la teneur en eau W du produit préparé à la détente. Par ailleurs, pour avoir une bonne précision quant à la reproductibilité des expériences, le nombre de répétitions au point central a été fixé à huit. Le nombre total des essais du plan composite central est donc :

$$N = 2^3 + 8 + (2 \times 3) = 22 \quad (\text{VIII.3})$$

La valeur de α dans ce cas est égale à 1,6818. Le plan composite central est représenté par la figure 34.

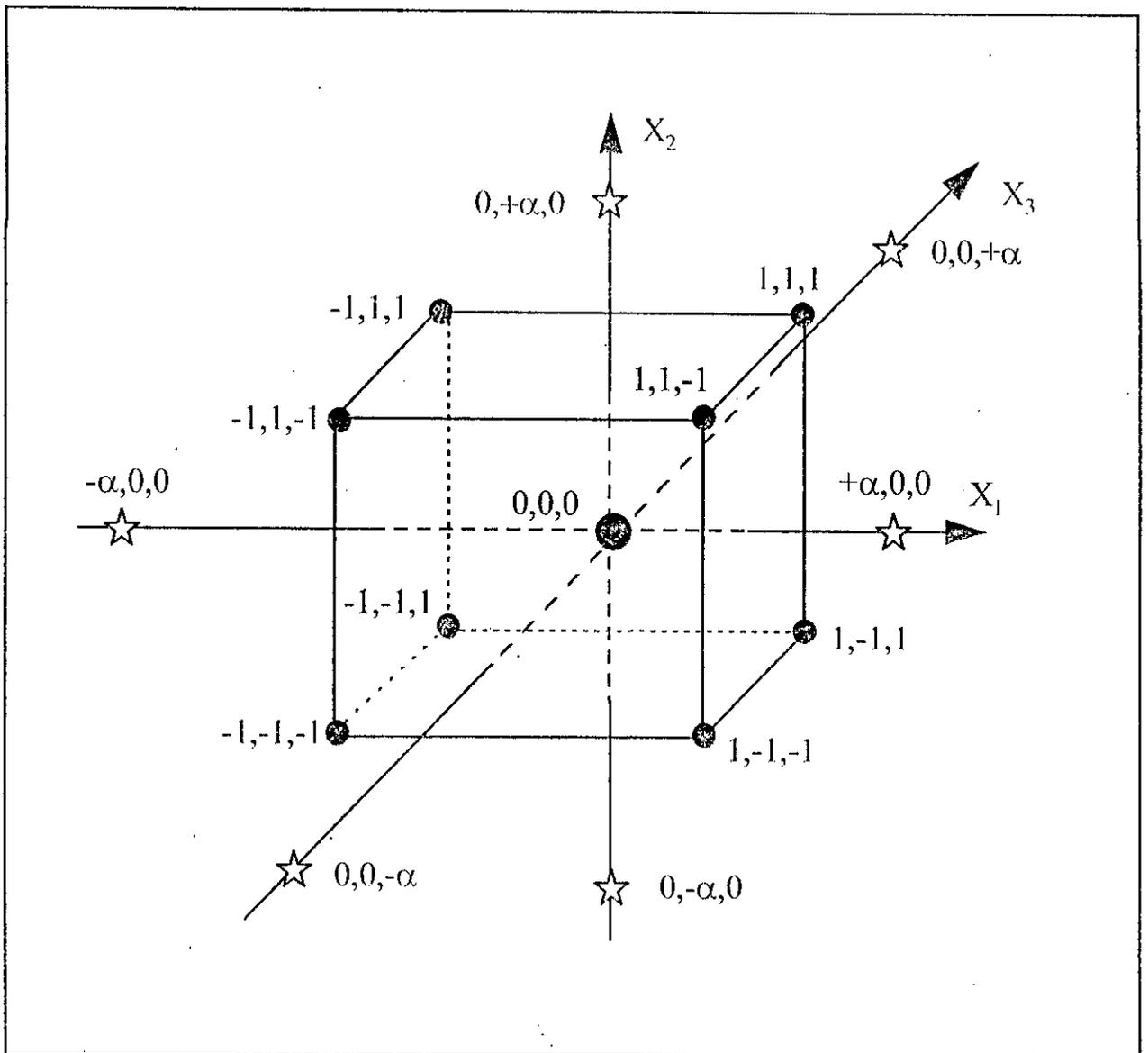


Figure 34 : Représentation du plan composite central en trois dimensions

Le domaine de variation des facteurs est ramené à l'intervalle $[-\alpha, +\alpha]$, les cinq niveaux de chaque paramètre sont respectivement calculés par les relations du tableau XXIV.

Tableau XXIV : calcul des niveaux des paramètres

Niveaux	Valeurs réelles
$-\alpha$	M_{in}
-1	$[(M_{in} + M_{ax}) / 2] - 1/\alpha [(M_{ax} - (M_{in} + M_{ax}) / 2)]$
0	$(M_{in} + M_{ax}) / 2$
$+1$	$[(M_{in} + M_{ax}) / 2] + 1/\alpha [(M_{ax} - (M_{in} + M_{ax}) / 2)]$
$+\alpha$	M_{ax}

Dans le cadre de cette étude, le modèle mathématique choisi est un modèle du second ordre à trois paramètres :

$$Y = A_0 + \sum_{i=1}^3 A_i x_i + \sum_{i=1}^3 A_{ii} x_{ii}^2 + \sum_{i=1}^3 \sum_{j \neq i} A_{ij} x_i x_j \quad (\text{VIII.4})$$

où :

Y est la réponse ;

x_i , un des paramètres opératoires (P (i = 1), W (i = 2), t (i = 3)) ;

A_0 , la moyenne arithmétique des réponses des 22 essais ;

A_i , l'effet simple du paramètre i ;

A_{ii} , l'effet quadratique du paramètre i ;

A_{ij} , l'effet d'interaction entre les paramètres i et j.

Des essais [129, 130] ont été réalisés en fixant la teneur en eau à 35% et en faisant varier la pression dans l'enceinte de traitement de 1,5 à 3 bar et le temps de traitement d'une minute à une heure. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour une pression de 3 bar, une teneur en eau de 35% et un temps de traitement de 10 minutes.

En se basant sur ces résultats, nous avons construit le plan d'expériences composite central autour du point (3 bar, 35%, 10 mn). Le nombre de détentes a été fixé à un et le niveau de vide à 50 mbar. Les paramètres opératoires de ce plan sont résumés dans le tableau XXV.

Tableau XXV : Paramètres opératoires; niveaux inférieurs et supérieurs du plan composite central

Paramètres \ Niveaux	-1,6818	-1	0	+1	+1,6818
Pression : P (bar)	0,47	1,50	3,00	4,50	5,52
Teneur en eau : W (%)	9,8	20,0	35,0	50,0	60,2
Temps de séjour : t (mn)	1,60	5,00	10,00	15,00	18,40

Les conditions opératoires des 22 essais programmés par le plan d'expériences sont données dans le tableau XXVI.

Tableau XXVI : Conditions opératoires du plan composite central

	Essai	Variables réelles			Variables codées		
		P (bar)	W (%)	t (mm)	A	B	C
Plan factoriel Complet	1	1,5	20	5	-1	-1	-1
	2	4,5	20	5	+1	-1	-1
	3	1,5	50	5	-1	+1	-1
	4	4,5	50	5	+1	+1	-1
	5	1,5	20	15	-1	-1	+1
	6	4,5	20	15	+1	-1	+1
	7	1,5	50	15	-1	+1	+1
	8	4,5	50	15	+1	+1	+1
Répétitions Au Centre	9	3	35	10	0	0	0
	10	3	35	10	0	0	0
	11	3	35	10	0	0	0
	12	3	35	10	0	0	0
	13	3	35	10	0	0	0
	14	3	35	10	0	0	0
	15	3	35	10	0	0	0
	16	3	35	10	0	0	0
Points Axiaux	17	3	35	1,59	0	0	$-\alpha$
	18	3	35	18,41	0	0	$+\alpha$
	19	3	9,8	10	0	$-\alpha$	0
	20	3	60,2	10	0	$+\alpha$	0
	21	0,47	35	10	$+\alpha$	0	0
	22	5,52	35	10	$-\alpha$	0	0

1.5. Choix des paramètres réponses

Le but de cette étude est de déterminer le rendement en huile essentielle extraite par DIC. Or, celui-ci est difficilement accessible à ce stade de l'étude en raison, d'une part, des faibles quantités de matière végétale traitées et, d'autre part, de l'inadéquation de l'appareillage à la récupération des huiles essentielles séparées.

Pour palier à cette difficulté, nous avons dû nous contenter des mesures réalisées sur la matière végétale, avant et après traitement. La détermination du rendement en huile essentielle est réalisée par la quantification des huiles essentielles récupérées sur le solide résiduel suite à une extraction complète par entraînement à la vapeur d'eau dans les conditions optimisées. Ainsi sont généralement déterminés :

- R_{HE} , le rendement en huile essentielle de la matière brute (%);
- R_S , le rendement en huile essentielle résiduelle de la matière végétale suite à son traitement par DIC, exprimé également en %.

Nous avons ainsi pu déterminer τ_e , le taux nominatif en huile essentielle extraite par DIC dans les conditions opératoires considérées, à partir de la relation suivante :

$$\tau_e (\%) = 100 (1 - R_S / R_{HE}) \quad (\text{VIII.5})$$

Par ailleurs, nous avons suivi l'évolution, en fonction des conditions opératoires, de la teneur des constituants majoritaires de l'huile essentielle recueillie par entraînement à la vapeur d'eau de la plante résidu, ce qui nous a permis de déterminer le taux d'extraction par le traitement DIC de ces constituants.

Remarque :

Les différents rendements sont déterminés de la même manière que dans le chapitre VI (en utilisant la relation VI.1).

I.6. Protocole expérimental

Un schéma représentatif de l'appareillage utilisé au cours de nos essais, réalisés au niveau du Laboratoire de Maîtrise des Technologies Agro-Industrielles (L.M.T.A.I.) de l'Université de La Rochelle en France, est donné par la figure 35.

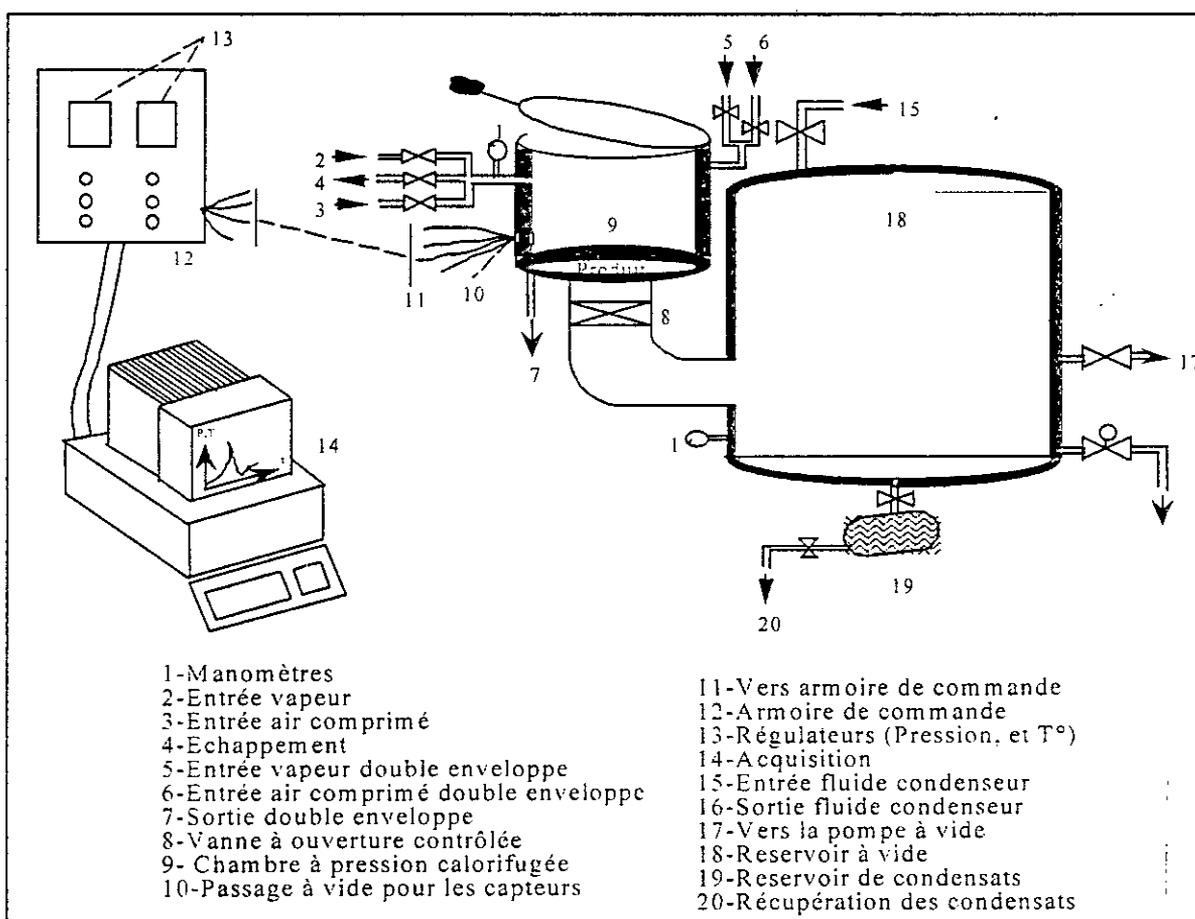


Figure 35 : Schéma représentatif du réacteur DIC

Le romarin objet de cette étude provient du Sud-Est de la France (région de Nice). Que ce soit pour l'étude paramétrique ou pour le plan d'expériences, la masse de matière végétale, éventuellement humidifiée, utilisée pour chaque essai était de 100 grammes. La teneur en eau a été déterminée à l'aide d'un dessiccateur digitale à infra-rouge de type Mettler LP16.

Dans le but de faire une étude comparative, un essai d'extraction par DIC, dans les conditions optimales, a été réalisé sur un échantillon de romarin provenant du lot ayant servi à l'étude des autres procédés d'extraction.

Pour extraire l'huile essentielle de romarin par DIC, la matière végétale est placée dans l'enceinte de traitement (9) où un vide relatif peut être instauré grâce à une communication avec le réservoir à vide (18). Une fois la vanne de communication (8) fermée, une atmosphère de vapeur d'eau sous pression P, humide ou surchauffée, est instaurée dans l'autoclave pendant un temps t appelé temps de traitement. Le traitement thermique est suivi d'une détente assurée par une communication instantanée entre l'enceinte de traitement et le réservoir à vide (le temps de la détente est inférieur à 1/10 s). Le distillat constitué du mélange d'huile essentielle et de vapeur d'eau condensée est récupéré au niveau du réservoir de condensat (19).

Au laboratoire et après le traitement du romarin par détente instantanée contrôlée, le distillat subit une extraction à l'éther diéthylique pour récupérer l'huile essentielle. Après évaporation du solvant, l'huile est analysée par chromatographie en phase gazeuse (CPG).

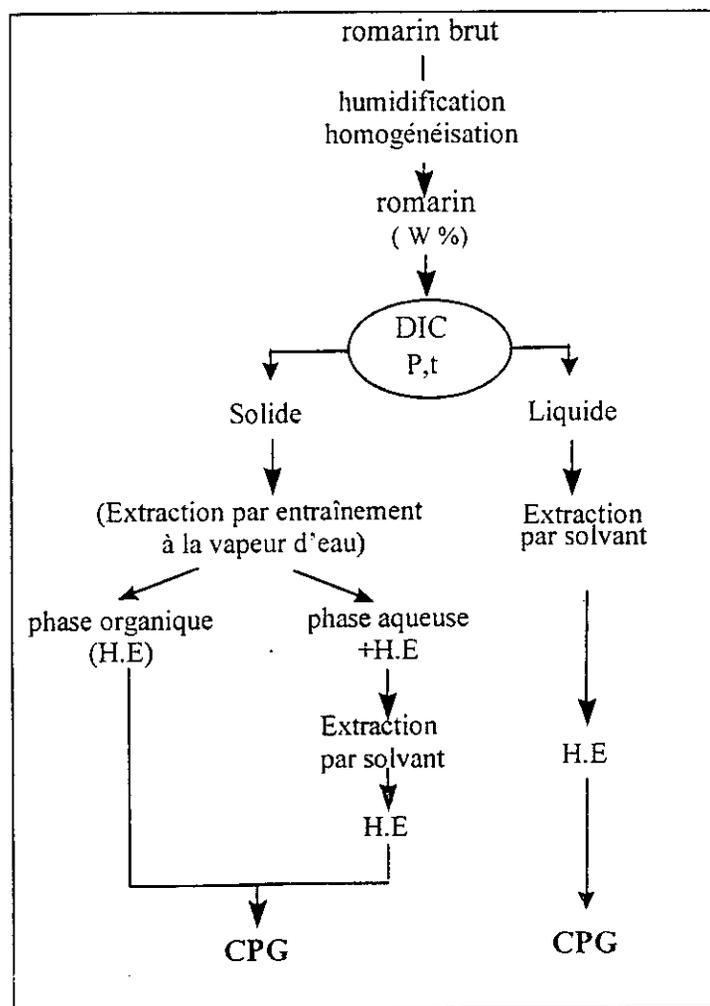


Figure 36 : Différentes étapes du traitement du romarin par détente instantanée contrôlée (DIC)

Le résidu constitué des feuilles de romarin est soumis à un entraînement à la vapeur d'eau afin de déterminer la quantité et la composition de l'huile essentielle restante dans la plante après le traitement par DIC. L'huile obtenue est également analysée par CPG. La figure 36 résume les différentes étapes du traitement du romarin par DIC.

I.7. Méthode d'analyse de l'huile essentielle

Les échantillons d'huile essentielle récupérés, après traitement par DIC, ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un chromatographe de type SCHIMADZU GC-14A équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et relié à un intégrateur-enregistreur de type Merck D-2500 Chromato-Integrator. La colonne utilisée est une colonne capillaire en silice fondue. Les conditions opératoires d'analyse sont les suivantes :

- Colonne :
 - Phase stationnaire : Méthyle-phényl 5 (95% de méthyle, 5% de phényl)
 - Nature : Silice fondue
 - Longueur : 25 m
 - Diamètre intérieur : 0,25 mm
 - Épaisseur du film : 0,25 μ m
- Température :
 - Colonne : 50°C à 250°C à raison de 5°C/mn
 - Injecteur : 200°C
 - Détecteur : 280°C
- Gaz vecteur : Azote
 - Débit : 1 ml/mn
 - Split : 100 à 120 ml/mn
- Volume injecté : 0,2 μ l à 0,4 μ l

II. RESULTATS

II.1. Résultats de l'étude quantitative

L'entraînement à la vapeur d'eau de la matière première (romarin non traité par DIC) a donné un rendement en huile essentielle de 1,282%.

II.1.1. Etude paramétrique [130, 131]

a. Influence de la pression

Les résultats obtenus lors de l'étude de l'influence de la pression sur R_S et τ_e sont regroupés dans le tableau XXVII.

Tableau XXVII : Influence de la pression sur le rendement R_S et le taux d'extraction τ_e
($W = 35\%$, $t = 10$ mn, $P_{ri} = 50$ mbar)

P (bar)	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
R_S (%)	0,204	0,054	0,045	0,041	0,046	0,038
τ_e (%)	84,1	95,8	96,5	96,8	96,4	97,0

L'examen de ces résultats, représentés par la figure 37, montre qu'une augmentation de la pression entraîne une augmentation du taux d'extraction de l'huile essentielle par DIC. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que sous l'effet de la pression, les parois des dépôts d'huile sont facilement rompues permettant son écoulement vers l'extérieur ; son extraction se trouve donc facilitée. Par ailleurs, ces résultats montrent qu'il n'est pas nécessaire d'opérer sous des pressions très élevées puisque plus de 95% de l'huile sont extraits sous une pression de 1 bar.

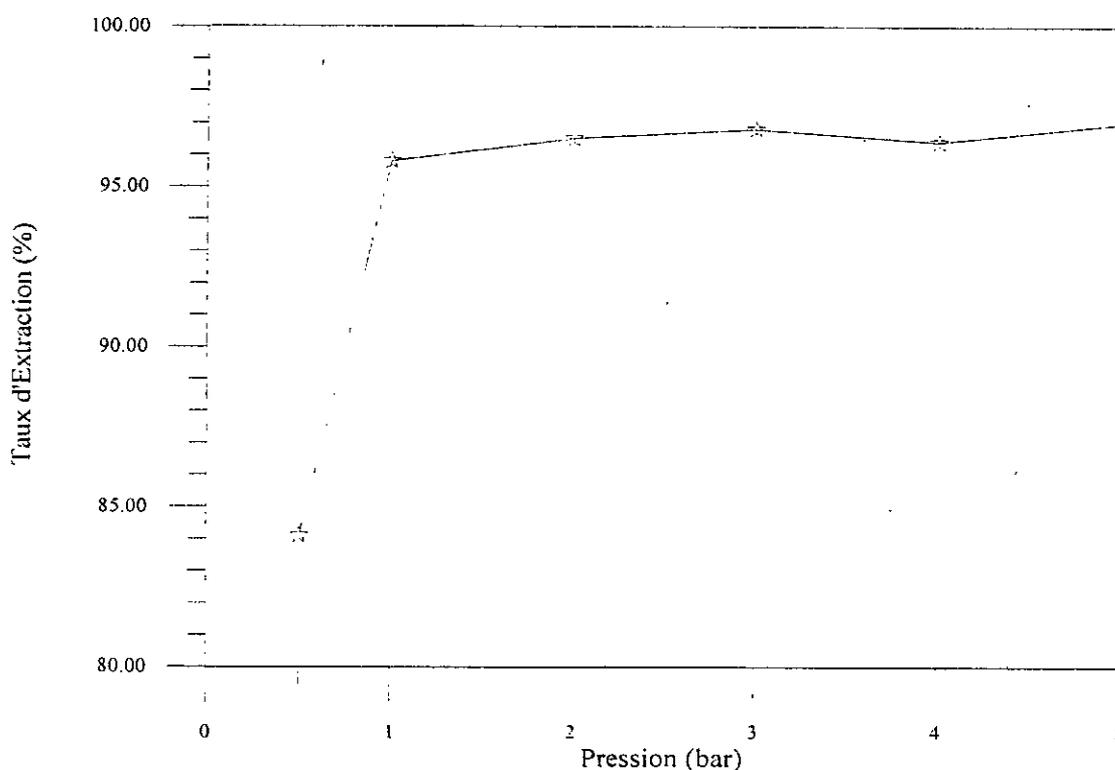


Figure 37 : Influence de la pression sur le taux d'extraction de l'huile essentielle

b. Influence du temps de traitement

Les essais relatifs à l'étude de l'influence du temps de traitement sur R_S et τ_e ont abouti aux résultats donnés dans le tableau XXVIII.

Tableau XXVIII : Influence du temps de traitement sur le rendement R_S et le taux d'extraction τ_e ($W = 35\%$, $P = 3$ bar, $P_{ri} = 50$ mbar)

t (mn)	1	5	9	13	17	21
R_S (%)	0,550	0,116	0,053	0,046	0,024	0,020
τ_e (%)	57,1	90,9	95,9	96,4	98,1	98,4

L'influence du temps de traitement sur le taux d'extraction par DIC (figure 38) est importante puisqu'en une minute de traitement la moitié de l'huile essentielle est récupérée. Plus il est long, plus importante sera la quantité d'huile recueillie. Cependant et pour des

raisons économiques, la durée du processus pourrait être plus courte puisque après 9 minutes plus de 95% de l'huile sont extraits.

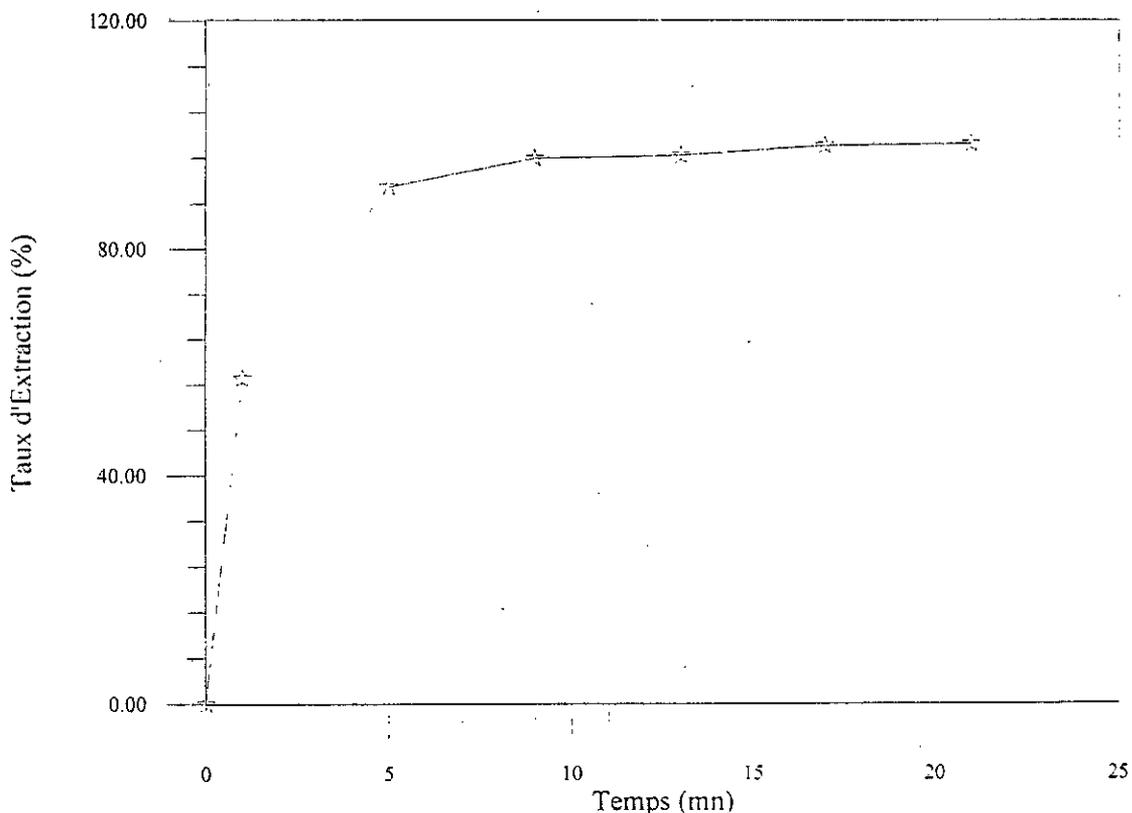


Figure 38 : Influence du temps sur le taux d'extraction de l'huile essentielle

c. Influence de la teneur en eau

L'étude de l'influence de la teneur en eau sur R_S et τ_e a donné les résultats résumés dans le tableau XXIX.

Tableau XXIX : Influence de la teneur initiale en eau sur le rendement R_S et le taux d'extraction τ_e ($P = 3 \text{ bar}$, $t = 10 \text{ mn}$, $P_{ri} = 50 \text{ mbar}$)

W (%)	10	20	30	40	50	60
R_S (%)	0,067	0,057	0,066	0,053	0,040	0,060
τ_e (%)	94,8	95,5	94,8	95,8	96,8	95,3

La figure 39 illustrant l'évolution du taux d'extraction en fonction de la teneur en eau de la matière végétale montre que l'influence de cette dernière est différente de celle des deux précédents paramètres opératoires dans la mesure où le taux d'extraction par DIC est très peu affecté par ses variations.

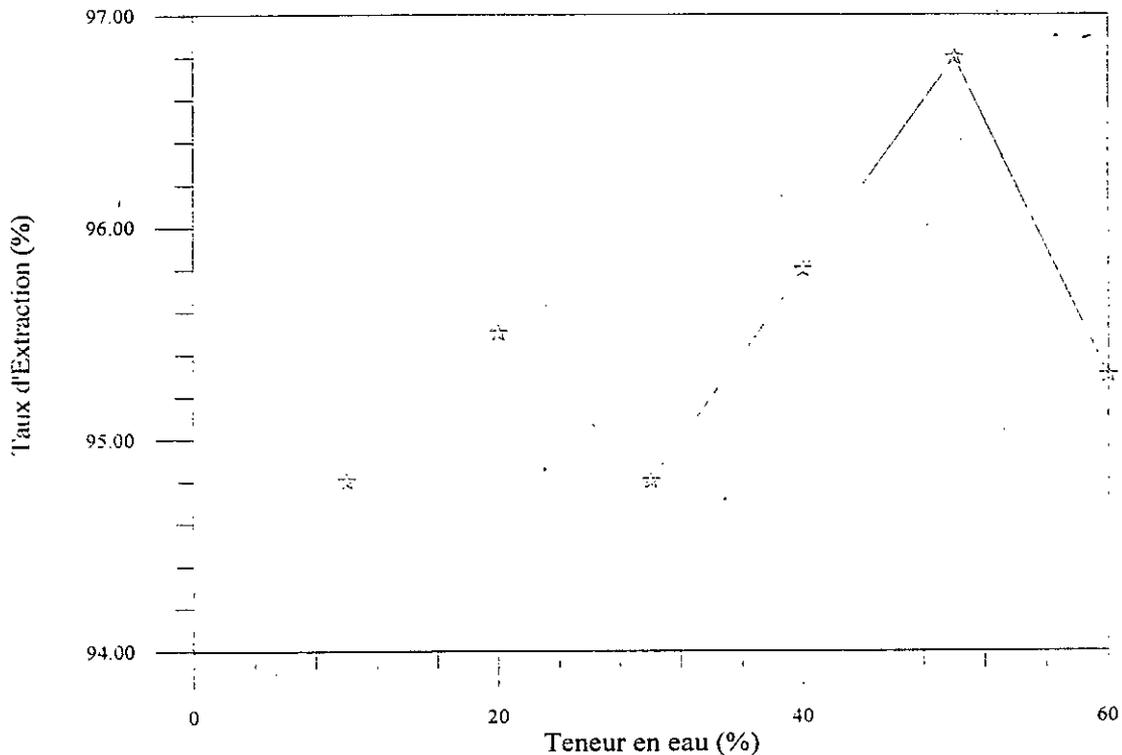


Figure 39 : Influence de la teneur en eau sur le taux d'extraction de l'huile essentielle

d. Influence du niveau de vide

Les résultats obtenus pour l'étude de l'influence du niveau de vide dans la chambre à vide sont regroupés dans le tableau XXX.

Remarque :

Cette série d'essais a été réalisée sur un lot de romarin dont l'entraînement à la vapeur d'eau a donné un rendement en huile essentielle de 1,110%.

Tableau XXX : Influence du niveau de vide sur le rendement R_S et le taux d'extraction τ_e ($P = 3$ bar, $W = 35\%$, $t = 10$ mn)

P_{ii} (mbar)	50	100	200	300	500
R_S (%)	0,096	0,090	0,066	0,126	0,107
τ_e (%)	91,3	91,9	94,0	88,6	90,3

En examinant ces résultats, représentés par la figure 40, nous constatons qu'une augmentation de la pression dans la chambre à vide n'influe pas de manière significative sur le taux d'extraction de l'huile essentielle par DIC. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que l'huile est en grande partie située à la surface et donc facilement accessible quelle que soit la valeur de la pression dans la chambre à vide. Cependant, ce résultat doit être confirmé par d'autres essais.

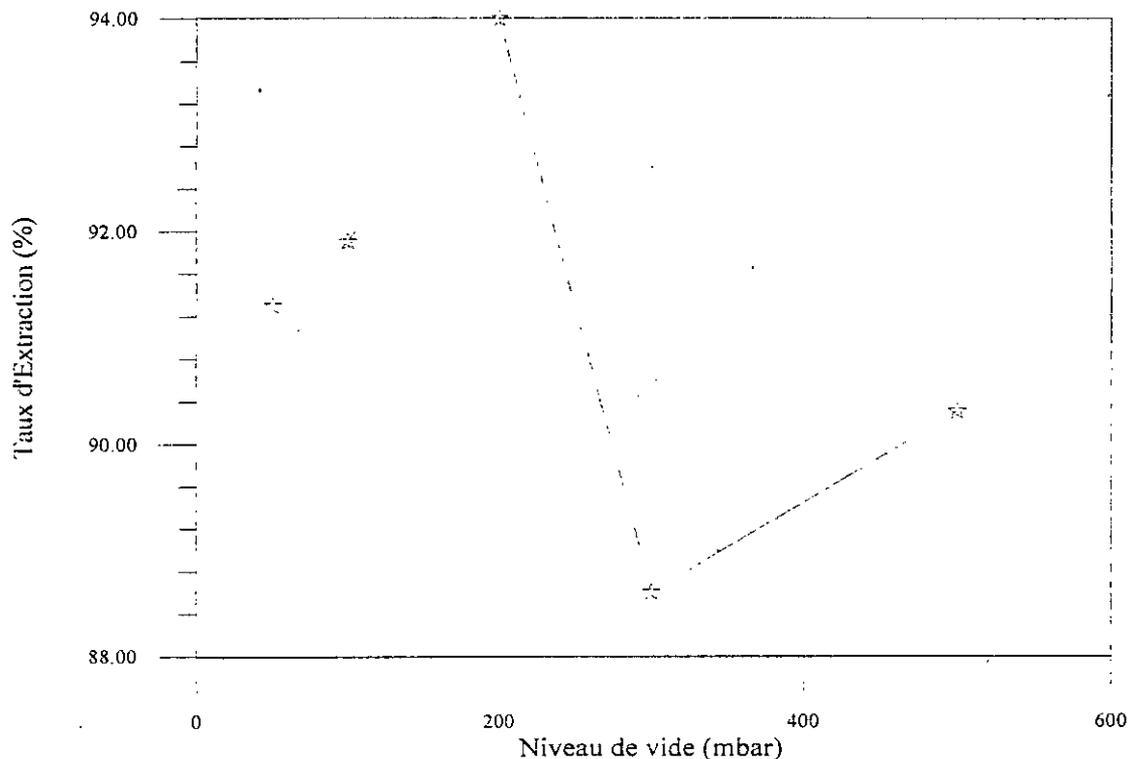


Figure 40 : Influence du niveau de vide sur le taux d'extraction de l'huile essentielle

En conclusion de cette étude paramétrique, les conditions opératoires permettant d'obtenir un taux d'extraction optimal de l'huile essentielle par DIC correspondraient à :

- Pression : $P = 3$ bar
- Temps de traitement : t autour de 10 minutes
- Teneur initiale en eau : W entre 30 et 40%
- Niveau de vide : $P_{ri} = 50$ mbar

II.1.2. Etude par plan d'expériences

Les résultats obtenus pour les différents essais du plan composite central sont regroupés dans le tableau XXXI.

La valeur optimale du taux d'extraction est obtenue pour l'essai 18 correspondant au point axial de coordonnées :

- réduites : $(0, 0, +\alpha)$
- réelles : $(P = 3$ bar, $W = 35\%$, $t = 18,45$ mn)

En comparant les valeurs du taux d'extraction obtenues pour les essais dont deux paramètres sont identiques alors que le troisième varie, nous avons abouti aux conclusions suivantes :

- Le taux d'extraction n'est affecté par les variations de la pression que dans le cas où la teneur en eau de la matière végétale est à son niveau supérieur et le temps de traitement à son niveau inférieur.

- Les variations de la teneur en eau influent sur le taux d'extraction lorsque la pression et le temps de traitement sont à leurs niveaux inférieurs.
- L'influence du temps de traitement sur le taux d'extraction est importante lorsque la teneur en eau de la plante est à son niveau supérieur et la pression à son niveau inférieur.

Tableau XXXI : Résultats des essais du plan composite central

	Essai	R _S (%)	τ _e (%)
Plan Factoriel Complet	1	0,096	92,5
	2	0,089	93,0
	3	0,277	78,4
	4	0,133	89,6
	5	0,099	92,3
	6	0,051	96,0
	7	0,067	94,8
	8	0,059	95,4
Répétitions Au Centre	9	0,056	95,6
	10	0,061	95,2
	11	0,059	95,4
	12	0,055	95,7
	13	0,048	96,2
	14	0,061	95,2
	15	0,063	95,1
	16	0,060	95,3
Points Axiaux	17	0,329	74,3
	18	0,035	97,3
	19	0,172	86,6
	20	0,230	82,0
	21	0,290	77,4
	22	0,056	95,6

Par ailleurs, les résultats obtenus pour les essais relatifs aux répétitions au centre montrent une bonne reproductibilité. Ces valeurs sont légèrement différentes de celles obtenues pour les essais correspondants à l'étude paramétrique et réalisés dans les mêmes conditions opératoires (3 bar, 35%, 10 mn). Ces différences pourraient être dues au fait que les essais n'ont pas été effectués à la même période. Elles seraient donc liées à l'évolution au cours du temps des paramètres intrinsèques de la matière végétale.

Concernant les essais relatifs aux points axiaux, la pression et le temps de traitement ont des effets similaires sur le taux d'extraction de l'huile essentielle. En effet, celui-ci augmente lorsque ces deux paramètres passent du niveau $-\alpha$ au niveau $+\alpha$. Par contre il diminue lorsque la teneur en eau de la plante varie entre les niveaux $-\alpha$ et $+\alpha$.

a. Résultats de l'analyse par le logiciel Statgraphic

Les résultats du plan composite central ont été analysés par le logiciel statistique Statgraphic. Cette analyse a pour but de déterminer les effets simples de chaque paramètre, leurs effets quadratiques, les interactions entre eux ainsi que l'élaboration du modèle empirique décrivant le comportement du système étudié.

- **Analyse de la variance**

L'analyse de la variance permet de tester les différents effets des facteurs étudiés et d'analyser leurs influences sur la réponse du système [155]. L'estimation des différents facteurs se fait par une analyse de variance où le rapport F, appelé F - ratio, est donné par la relation suivante:

$$F (\text{effet}) = (\sum(\text{effets})^2 / n_1) / (\sum(\text{erreurs})^2 / n_2) \quad (\text{VIII.6})$$

avec :

n_1, n_2 : degrés de liberté respectivement de l'effet et de l'erreur pure.

F suit alors une loi de Fischer à (n_1, n_2) degrés de liberté.

Le premier objectif vise à éliminer les paramètres dont l'effet semble non significatif. Pour cela, une hypothèse dite hypothèse nulle et notée H_0 est posée ; elle suppose que l'effet du paramètre fixé est égal à zéro. La probabilité d'accepter cette hypothèse est notée Val - P.

- Si Val - P est inférieur à 5%, l'hypothèse H_0 est rejetée et le paramètre testé est alors significatif.
- Si Val - P est supérieur à 5%, l'hypothèse H_0 est retenue et le paramètre testé est non significatif.

Les résultats de l'analyse de la variance du taux d'extraction τ_e sont donnés dans le tableau XXXII. Cette analyse montre que les effets simples les plus significatifs sont ceux du temps de traitement et de la pression. Parmi les effets quadratiques, seul l'effet de la teneur en eau est significatif.

Tableau XXXII : Analyse de la variance du taux d'extraction τ_e

Paramètres	Val - P (%)
Pression : A	1,64
Teneur en eau : B	19,08
Temps : C	0,26
AA	14,36
BB	4,53
CC	10,04
AB	57,32
AC	58,10
BC	15,67

Les effets des paramètres peuvent être vérifiés graphiquement à l'aide du diagramme de Pareto-Chart, donnant la représentation des effets standardisés (figure 41). Ces derniers sont significatifs s'ils dépassent la valeur représentée par le trait vertical avec un risque d'erreur de 5%.

Nous rappelons que l'effet standardisé est exprimé par l'effet observé rapporté à l'écart type estimé de l'effet.

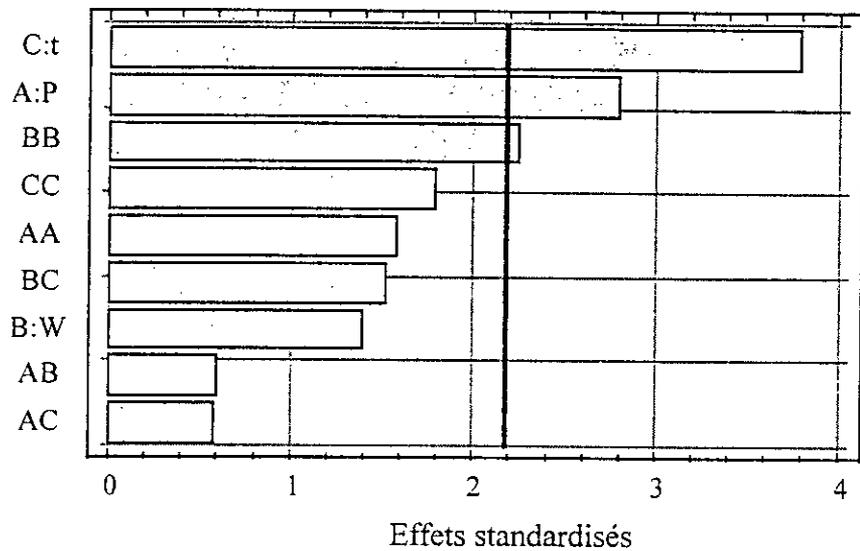


Figure 41 : Diagramme de Pareto-Chart pour le taux d'extraction τ_e

• Les effets simples

Les effets simples des paramètres représentent le passage d'un paramètre de son niveau bas à son niveau haut, les deux autres paramètres étant au niveau zéro (central).

L'examen de la figure 42 montre des effets simples similaires de la pression et du temps de traitement sur le taux d'extraction ; celui-ci varie proportionnellement à ces deux paramètres opératoires. Par contre, l'effet simple de la teneur initiale en eau est différent. En effet, le taux d'extraction augmente, pour de faibles teneurs en eau, passe par un maximum situé autour de 30% puis diminue. Cependant, l'influence de ces variations ne doit pas être importante puisque l'analyse de la variance des paramètres a montré que l'effet de ce facteur n'était pas significatif. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par l'étude paramétrique.

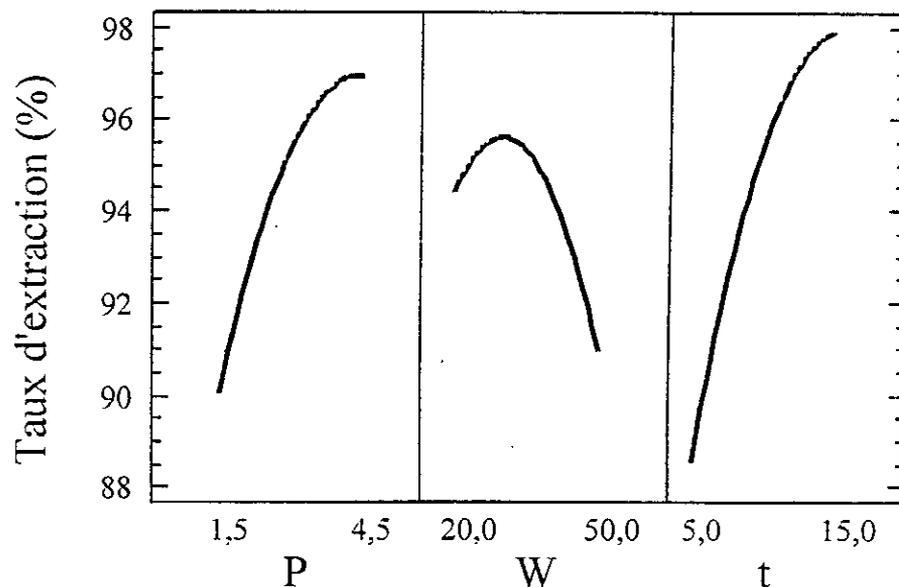


Figure 42 : Effets simples des paramètres

• Les effets d'interaction

La représentation des effets d'interaction permet d'illustrer l'influence d'un paramètre sur un autre lorsque ce dernier est à son niveau inférieur puis à son niveau supérieur, le troisième étant à son niveau zéro. Graphiquement, ces effets sont significatifs lorsque les courbes les représentant ne varient pas dans le même sens aux deux niveaux inférieur et supérieur.

La figure 43 donnant la représentation graphique de ces effets, montre qu'il n'y a pas d'interaction entre les paramètres. Cependant, il semblerait que pour des teneurs en eau inférieures à 20%, l'interaction teneur en eau - temps de traitement est relativement plus importante.

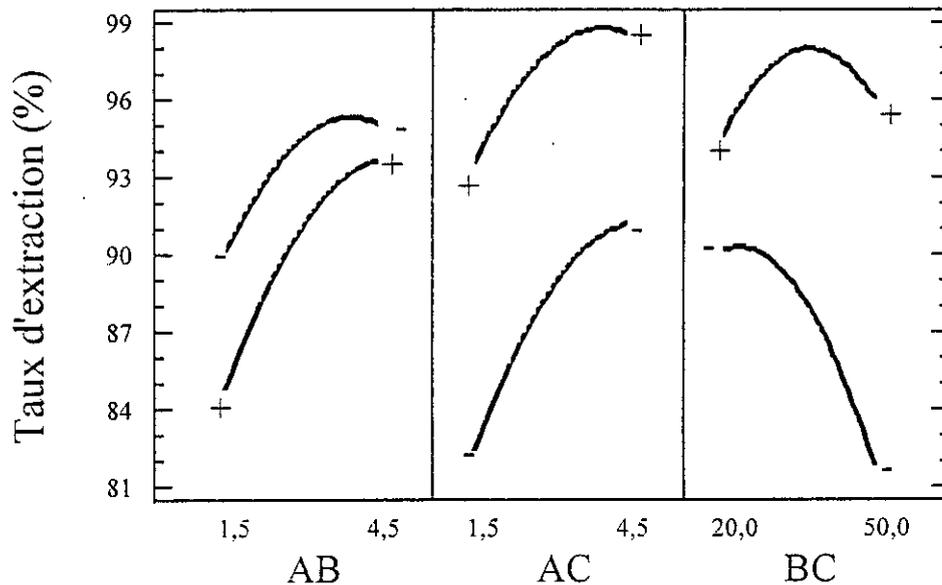


Figure 43 : Effets d'interaction des paramètres

Remarque :

Les signes (+) et (-) correspondent respectivement au niveaux supérieur et inférieur du second paramètre (B, C, C).

b. Coefficient de détermination du modèle : R^2

La valeur du coefficient de détermination R^2 est un indicateur du degré d'ajustement du modèle. Plus ce coefficient est proche de 100%, plus le modèle décrit bien l'expérience. Cependant, celui-ci présente un inconvénient dans la mesure où il augmente avec le nombre de paramètres même peu corrélés avec la réponse. Dans le cadre de cette étude, la valeur de R^2 est égale à 75,47%.

c. Détermination des coefficients du modèle

Les coefficients du modèle peuvent être exprimés en variables codées ou réelles ; ils sont donnés dans le tableau XXXIII.

Le modèle en variables codées s'écrit alors :

$$\tau_e = 95,3260 + 6,8601 A - 3,4103 B + 9,2922 C - 3,6144 AA - 5,1588 BB - 4,1108 CC + 1,8915 AB - 1,8525 AC + 4,8556 BC$$

En variables réelles, le modèle est donné par l'équation suivante :

$$\tau_e = 65,6974 + 6,8697 P + 0,2389 W + 1,8110 t - 0,8032 P^2 - 0,0114 W^2 - 0,0822 t^2 + 0,0420 PW - 0,1235 Pt + 0,0323 Wt$$

Tableau XXXIII : Coefficients du modèle empirique correspondant au taux d'extraction

Paramètres	Coefficients codés	Coefficients réels
Constante	95,3260	65,6974
Pression : A	6.8601	6,8697
Teneur en eau : B	-3.4103	0.2389
Temps : C	9,2922	1,8110
AA	-3,6144	-0,8032
BB	-5,1588	-0,0114
CC	-4,1108	-0,0822
AB	1,8915	0,0420
AC	-1,8525	-0,1235
BC	4,8556	0,0323

L'ajustement du modèle peut être vérifié en comparant les valeurs expérimentales obtenues pour le taux d'extraction et les valeurs prédites par le modèle (tableau XXXIV). Plus les valeurs sont proches, plus l'ajustement du modèle est satisfaisant et donc le modèle décrit bien le comportement du système étudié. La représentation graphique, figure 44, de l'erreur relative commise sur le taux d'extraction montre que celle-ci ne dépasse pas les 10%.

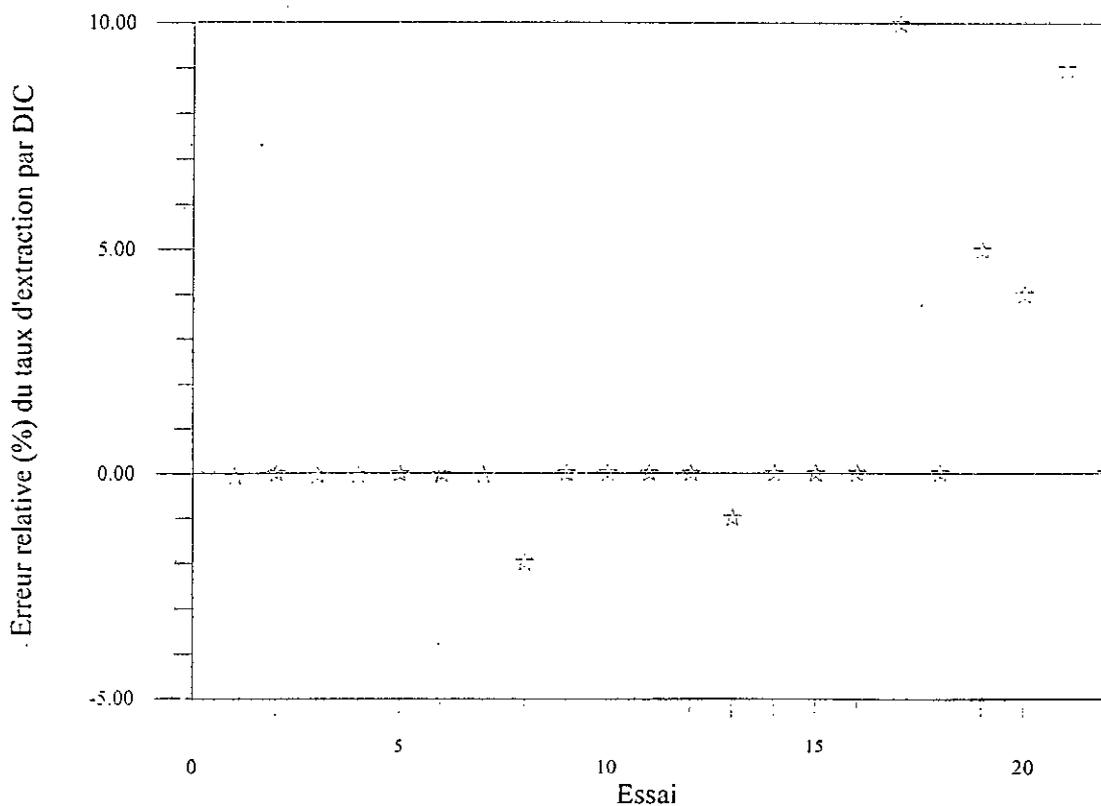


Figure 44 : Erreur relative du taux d'extraction par D.I.C. relative aux différents essais

Tableau XXXIV : Valeurs expérimentales et calculées du taux d'extraction de l'huile essentielle par DIC

	Essai	Taux d'extraction : τ_e	
		Valeur expérimentale	Valeur calculée
Plan Factoriel Complet	1	92,511	84,960
	2	93,057	91,781
	3	78,393	74,803
	4	89,625	85,407
	5	92,277	91,249
	6	96,021	94,365
	7	94,773	90,803
	8	95,397	97,702
Répétitions Au Centre	9	95,631	95,326
	10	95,241	95,326
	11	95,397	95,326
	12	95,709	95,326
	13	96,255	95,326
	14	95,241	95,326
	15	95,085	95,326
	16	95,319	95,326
Points Axiaux	17	74,337	81,699
	18	97,269	97,326
	19	86,583	90,898
	20	82,059	85,163
	21	77,379	84,446
	22	95,631	95,983

d. Les surfaces de réponse

Les surfaces de réponse sont des représentations graphiques en trois dimensions de la réponse du système étudié en fonction de deux paramètres opératoires, le troisième étant pris à son niveau central (zéro). Ce type de représentation permet de rechercher des régions expérimentales pour lesquelles la réponse est optimale.

La figure 45 représentant les variations du taux d'extraction en fonction du couple pression - teneur en eau montre que celui-ci augmente systématiquement avec la pression et est maximal pour des valeurs d'humidité situées autour de 30%.

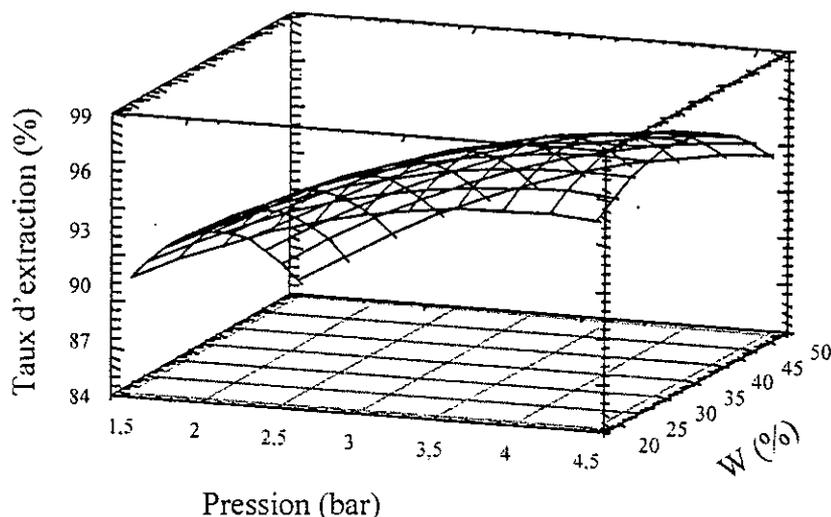


Figure 45 : Surface de réponse correspondant au couple Pression – Teneur en eau (avec $t = 10$ mn)

Les mêmes conclusions sont valables pour le couple teneur en eau - temps de traitement, (figure 46). En effet, le taux d'extraction τ_e augmente avec le temps de traitement, il semble systématiquement maximal pour des teneurs en eau voisines de 35%.

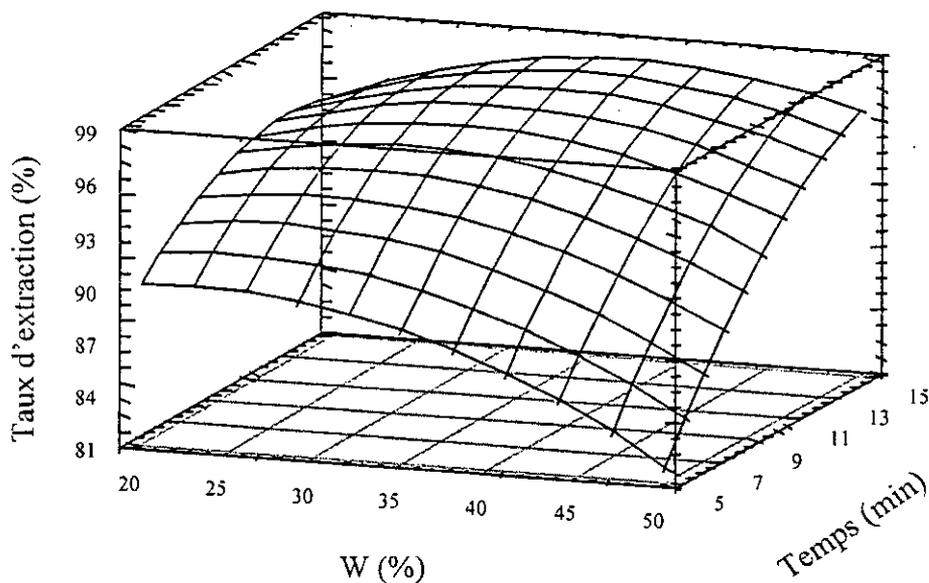


Figure 46 : Surface de réponse correspondant au couple Teneur en eau – Temps de traitement (avec $P = 3$ bar)

La représentation de τ_e dans le plan pression - temps de traitement, (figure 47), confirme son évolution positive en fonction de ces deux paramètres.

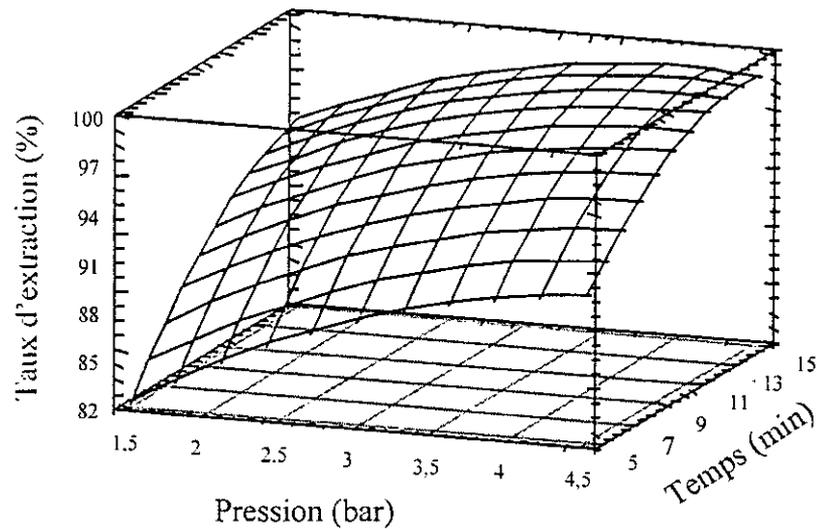


Figure 47 : Surface de réponse correspondant au couple Pression – Temps de traitement (avec $W = 35\%$)

e. Les courbes d'iso-réponse

La projection des surfaces de réponse sur un plan permet de tracer des courbes en fonction de chaque couple de paramètres pour lesquels une même réponse est obtenue. Ce sont les contours ou courbes d'iso-réponse.

La figure 48 montre les courbes d'iso-réponse du taux d'extraction en fonction du couple (P - W) ; on y constate, à titre d'exemple, que le taux d'extraction est identique en manipulant à (3,5 bar ; 24,5%) ou à (3,5 bar ; 37,5%).

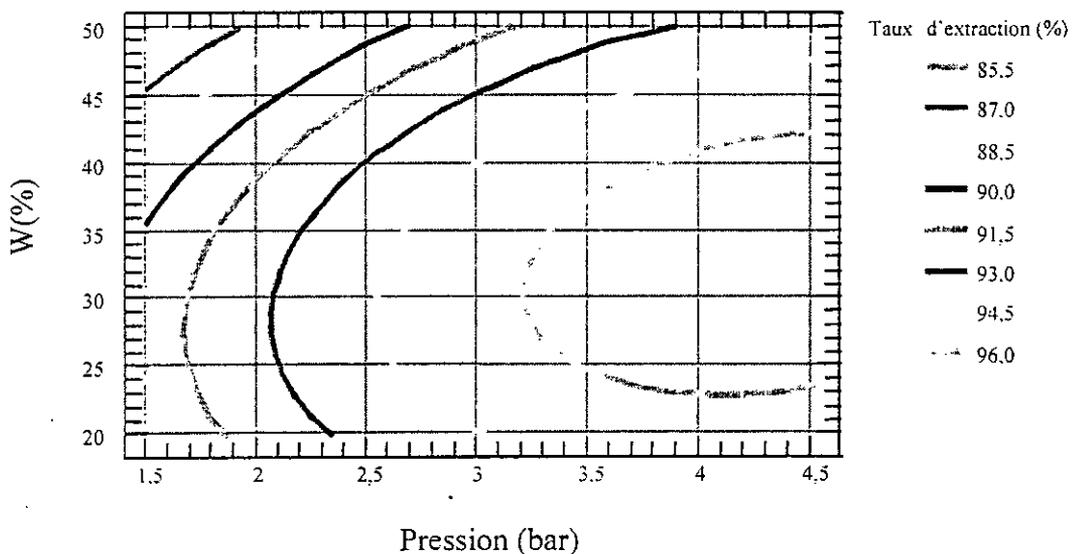


Figure 48 : Courbe d'iso-réponse du couple Pression – Teneur en eau (avec $t = 10$ mn)

Des conclusions similaires sont obtenues pour le couple (W - t), figure 49. La valeur du taux d'extraction est la même pour des conditions opératoires fixées à (25% ; 12 mn) ou à (39% ; 12 mn).

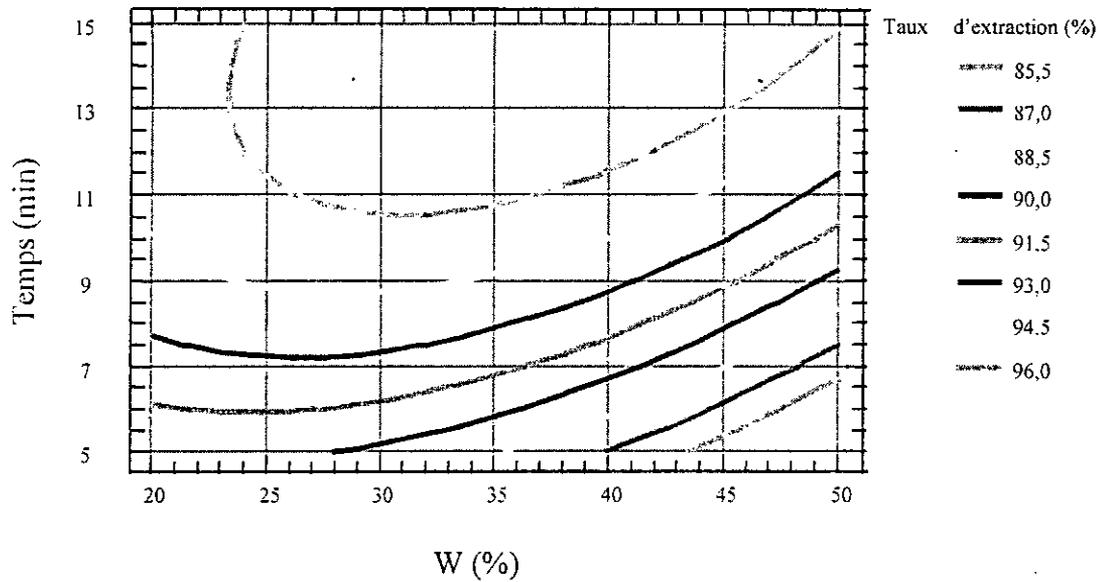


Figure 49 : Courbe d'iso-réponse du couple Teneur en eau - Temps de traitement (avec P = 3 bar)

La figure 50 montre l'impact du couple (P - t) pour une même valeur du taux d'extraction. Par exemple τ_e est égal à 96% en opérant à (2,5 bar ; 14 mn), à (3,5 bar ; 9,75mn) ou à (3 bar ; 10,75 mn).

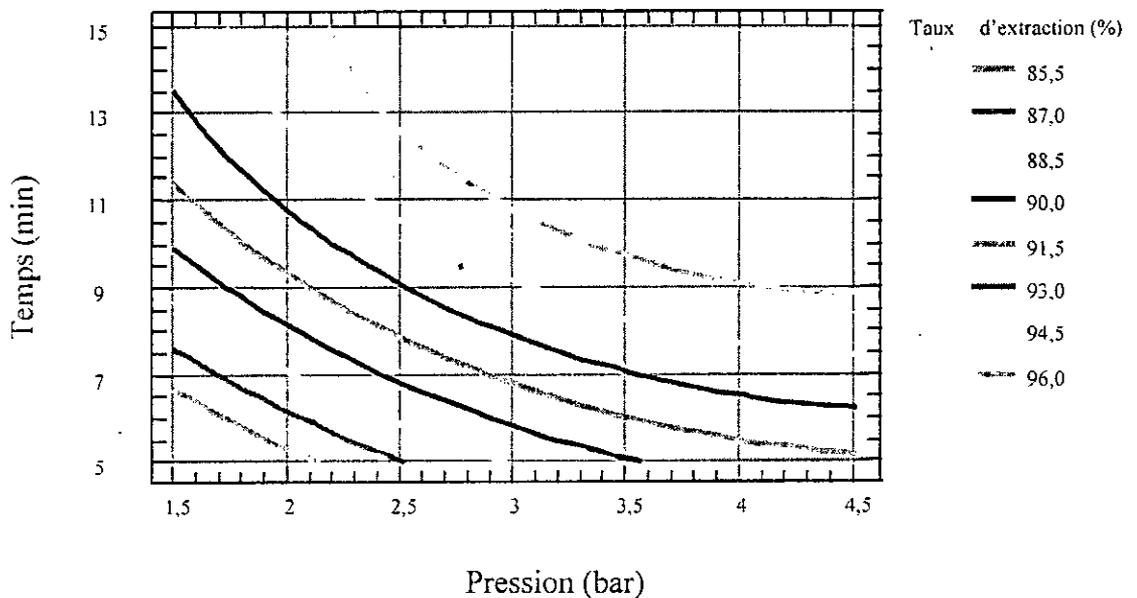


Figure 50 : Courbe d'iso-réponse du couple Pression - Temps de traitement (avec W = 35%)

Ces courbes ont un intérêt pratique dans la mesure où elles permettent de fixer des conditions opératoires en tenant compte des diverses données économiques liées au procédé.

II.2. Résultats de l'étude analytique

L'étude qualitative a porté sur l'influence des paramètres opératoires sur la composition de l'huile résiduelle après le traitement de la plante par DIC.

II.2.1. Etude paramétrique [130, 131]

a. Influence de la pression

Les résultats obtenus lors de l'étude de l'influence de la pression sur le taux d'extraction des constituants majoritaires de l'huile essentielle sont regroupés dans le tableau XXXV et représentés par la figure 51.

Tableau XXXV : Influence de la pression sur le taux d'extraction par DIC des constituants majoritaires de l'huile essentielle
(W = 35%, t = 10 mn, P_{ri} = 50 mbar)

Pression P (bar)	Taux d'extraction (%)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,5	97,6	97,2	96,3	91,0	81,9	73,8	82,8	76,0	52,1	31,0
1	99,7	99,5	100,0	98,3	93,9	94,6	95,5	94,7	87,4	87,4
2	99,7	99,6	100,0	99,0	97,5	95,8	96,9	96,0	89,4	86,1
3	99,9	99,9	100,0	99,7	97,6	95,8	97,2	95,6	89,6	80,6
4	100,0	100,0	100,0	99,8	95,7	91,6	98,7	90,9	92,2	84,7
5	100,0	100,0	100,0	99,7	97,0	93,8	99,6	93,0	95,7	88,1

Légende :

1 : α -pinène	5 : camphre,	8 : α -terpinéol
2 : camphène	6 : bornéol	9 : acétate de bornyle
3 : β -pinène	7 : terpinène-4-ol	10 : β -caryophyllène
4 : 1,8-cinéole		

En examinant l'effet de la pression, figure 51, nous remarquons qu'au delà de 0,5 bar le β -pinène n'est plus identifié dans l'huile résiduelle. Le α -pinène et le camphène ne le sont plus au delà de 3 bar. L'extraction du 1,8-cinéole, principal constituant de l'huile essentielle de romarin, ne présente aucune difficulté. En effet, plus de 98% de ce composé sont extraits après un traitement sous une pression de 1 bar ; à 3 bar, le taux d'extraction est de 99,7%. Le camphre est aisément extrait par DIC, son taux d'extraction dépasse les 97% pour un traitement à 3 bar. Le bornéol, le terpinène-4-ol et le α -terpinéol principaux alcools de l'huile sont identifiés dans l'huile essentielle résiduelle extraite des feuilles de romarin traitées par DIC. Pour le bornéol et le α -terpinéol, le taux d'extraction est optimal pour une pression de 2 bar, quant au terpinène-4-ol l'optimum est observé à 4 bar. Concernant l'acétate de bornyle et le β -caryophyllène, l'augmentation de la pression favorise leur extraction. A 3 bar, leur taux d'extraction atteint respectivement 89,6% et 80,6%.

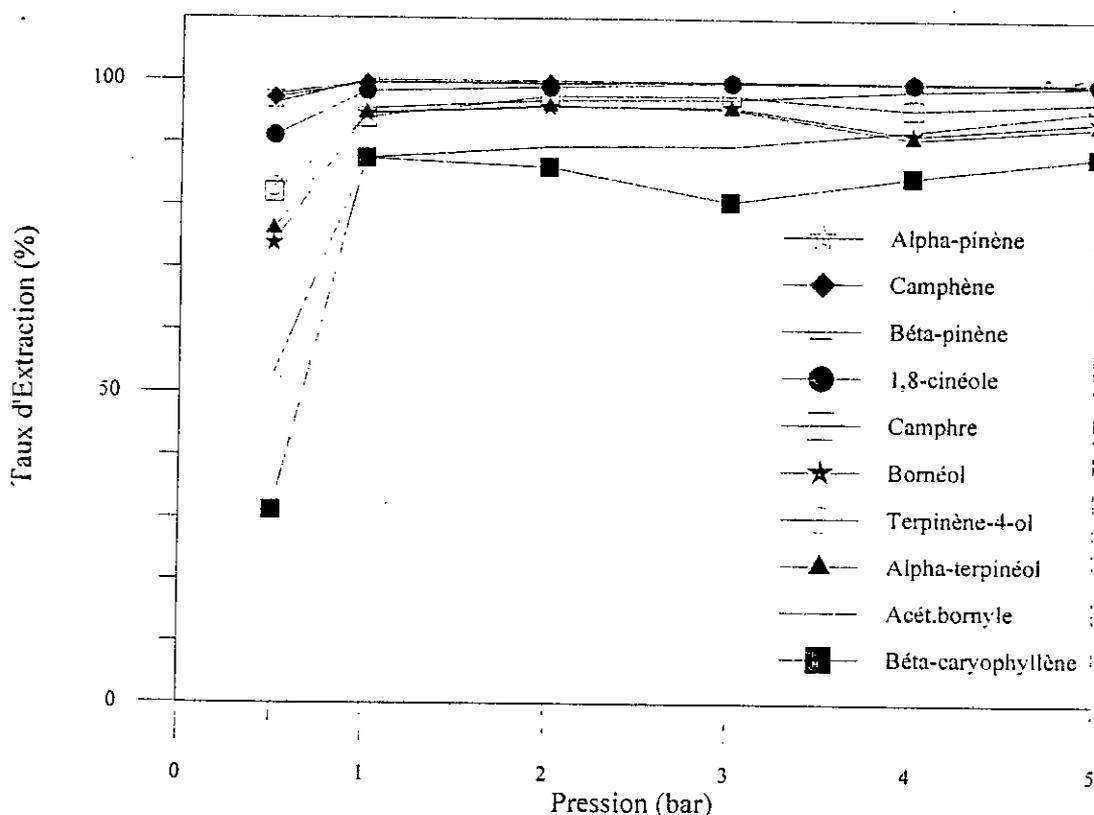


Figure 51 : Influence de la pression sur le taux d'extraction par DIC des constituants majoritaires de l'huile essentielle ($W = 35\%$, $t = 10$ mn, $P_{ri} = 50$ mbar)

b. Influence du temps de traitement

En étudiant l'influence du temps de traitement sur la composition de l'huile essentielle résiduelle, nous avons obtenu les résultats regroupés dans le tableau XXXVI et représentés par la figure 52.

Tableau XXXVI : Influence du temps de traitement sur le taux d'extraction par DIC des constituants majoritaires de l'huile essentielle ($P = 3$ bar, $W = 35\%$, $P_{ri} = 50$ mbar)

Temps (mn)	Taux d'extraction (%)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	85,4	83,0	79,6	64,8	49,1	35,3	53,5	38,9	13,7	
5	99,3	99,2	100,0	96,7	87,7	82,4	88,6	82,3	72,7	58,4
9	100,0	100,0	100,0	99,4	94,6	90,7	94,8	89,7	90,8	82,9
13	100,0	100,0	100,0	99,5	98,5	96,9	98,1	96,6	90,2	79,1
17	100,0	100,0	100,0	99,9	98,8	97,2	98,3	96,9	97,2	93,1
21	100,0	100,0	100,0	100,0	99,6	98,8	100,0	98,7	97,6	91,7

Légende :

- | | | |
|----------------------|--------------------|-----------------------------|
| 1 : α -pinène | 5 : camphre | 8 : α -terpinéol |
| 2 : camphène | 6 : bornéol | 9 : acétate de bornyle |
| 3 : β -pinène | 7 : terpinène-4-ol | 10 : β -caryophyllène |
| 4 : 1,8-cinéole | | |

L'effet du temps de traitement sur l'évolution de la teneur des constituants majoritaires de l'huile essentielle résiduelle est important. En effet, après seulement 5 minutes de traitement les hydrocarbures monoterpéniques (α -pinène, le camphène et le β -pinène) sont complètement extraits, le taux d'extraction du 1,8-cinéole et du camphre atteignent respectivement 96,72% et 87,74%, celui des alcools dépasse les 80%. Au delà de 13 minutes de traitement, seuls l'acétate de bornyle et le β -caryophyllène sont encore présents dans l'huile résiduelle mais à des teneurs très faibles, les autres constituants ayant été récupérés à plus de 96%.

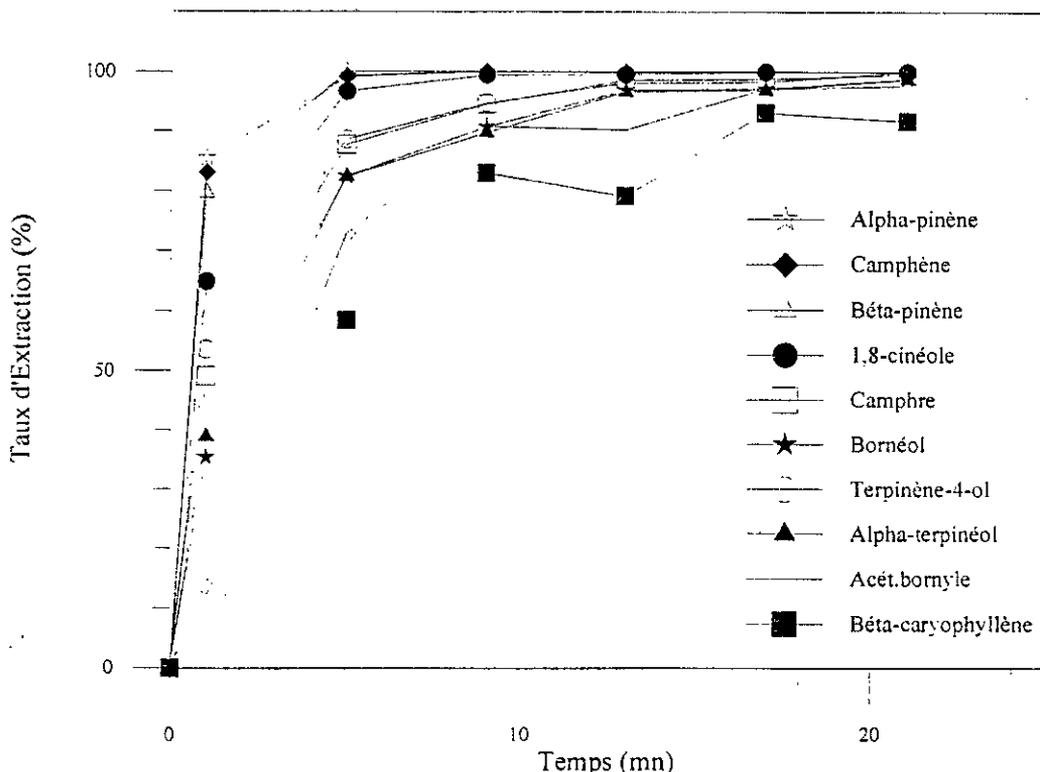


Figure 52 : Influence du temps de traitement sur le taux d'extraction par DIC des constituants majoritaires de l'huile essentielle ($P = 3$ bar, $W = 35\%$, $P_{ri} = 50$ mbar)

c. Influence de la teneur en eau

L'analyse des échantillons d'huile essentielle des essais relatifs à l'étude de l'influence de la teneur en eau sur la composition de l'huile résiduelle a donné les résultats regroupés dans le tableau XXXVII et représentés par la figure 53.

Contrairement aux deux précédents paramètres, la teneur initiale en eau dans le végétal n'a pas d'influence significative sur la composition de l'huile résiduelle. L'examen des résultats des analyses montre que les hydrocarbures monoterpéniques et le 1,8-cinéole sont extraits à plus de 98% lorsque la teneur initiale en eau de la plante est de 10% ; le taux d'extraction du camphre est alors égal à 92,4%. La variation de l'humidité de 10 à 60% entraîne une variation du taux d'extraction des alcools et de l'acétate de bornyle d'environ 5 et 10% respectivement, le β -caryophyllène est récupéré avec un taux avoisinant les 75%. Les différents constituants atteignent leur optimum d'extraction pour une teneur en eau de 50%.

Tableau XXXVII : Influence de la teneur en eau sur le taux d'extraction par DIC des constituants majoritaires de l'huile essentielle (P = 3 bar, t = 10 mn, P_{ri} = 50 mbar)

W (%)	Taux d'extraction (%)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
10	99,6	99,5	100,0	98,5	92,4	89,2	95,3	89,2	81,7	74,3
20	99,9	99,9	100,0	99,3	94,3	91,3	94,5	90,9	85,5	75,4
30	99,9	99,9	100,0	99,4	92,8	88,3	92,7	87,4	85,9	73,9
40	100,0	100,0	100,0	99,6	96,2	93,2	96,3	92,8	89,6	77,4
50	100,0	100,0	100,0	99,8	98,3	96,3	97,7	95,9	92,9	80,3
60	100,0	100,0	100,0	99,5	96,6	93,5	95,8	92,7	90,6	77,5

Légende :

- | | | |
|-----------------|--------------------|------------------------|
| 1 : α-pinène | 5 : camphre | 8 : α-terpinéol |
| 2 : camphène | 6 : bornéol | 9 : acétate de bornyle |
| 3 : β-pinène | 7 : terpinène-4-ol | 10 : β-caryophyllène |
| 4 : 1,8-cinéole | | |

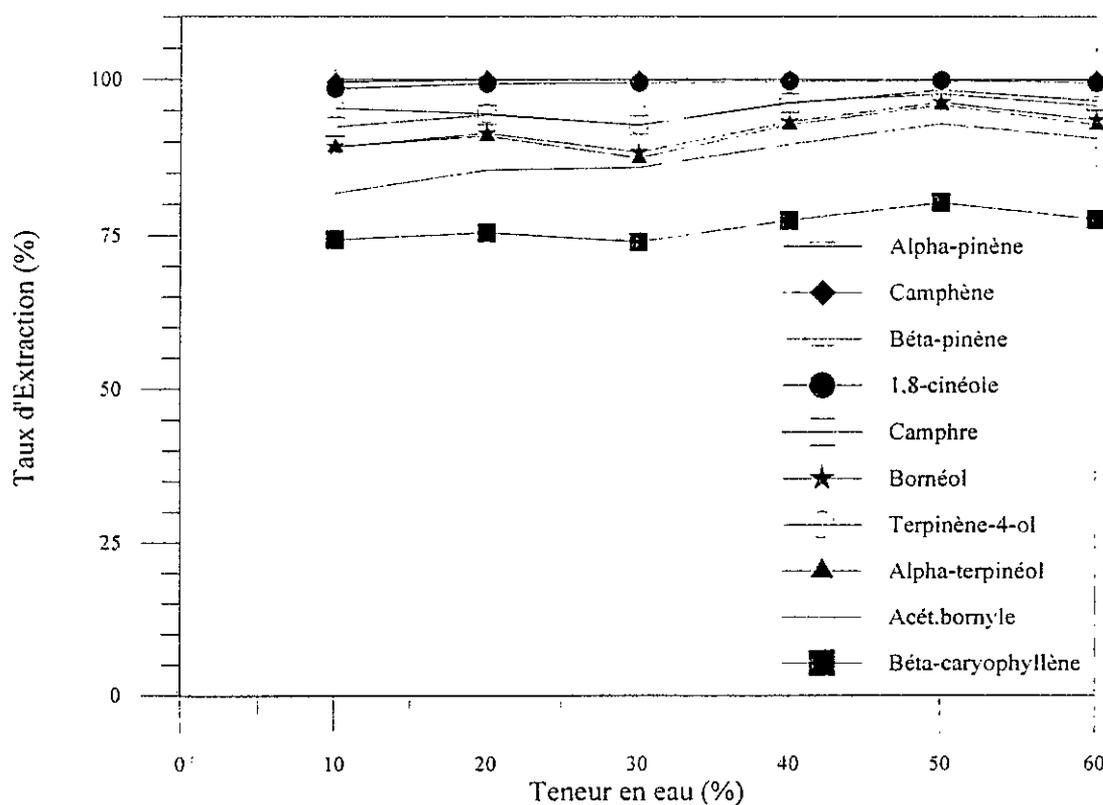


Figure 53 : Influence de la teneur en eau sur le taux d'extraction par DIC des constituants majoritaires de l'huile essentielle (P = 3 bar, t = 10 mn, P_{ri} = 50 mbar)

d. Influence du niveau de vide

Les résultats des analyses par CPG des échantillons d'huile essentielle obtenus pour différentes valeurs de niveau de vide sont donnés dans le tableau XXXVIII.

Tableau XXXVIII : Influence du niveau de vide sur le taux d'extraction par DIC des constituants majoritaires de l'huile essentielle
(P = 3 bar, W = 35%, t = 10 mn)

P _{ri} (mbar)	Taux d'extraction (%)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
50	99,9	99,8	100,0	97,1	79,5	62,1	100,0	77,0	90,3	67,2
100	99,8	99,8	100,0	97,1	81,6	65,0	100,0	79,8	90,9	69,3
200	100,0	100,0	100,0	98,2	87,9	76,3	98,2	87,9	91,1	66,0
300	99,6	99,5	100,0	96,1	84,2	74,3	100,0	100,0	85,8	44,1
500	99,8	99,8	100,0	96,7	81,7	64,6	100,0	81,9	85,6	41,5

Légende :

1 : α -pinène	5 : camphre	8 : α -terpinéol
2 : camphène	6 : bornéol	9 : acétate de bornyle
3 : β -pinène	7 : terpinène-4-ol	10 : β -caryophyllène
4 : 1,8-cinéole		

Ces résultats illustrés par la figure 54, montrent qu'à l'exception du β -caryophyllène, l'influence du niveau de vide sur l'extraction des composés considérés n'est pas très importante. En effet, la teneur des hydrocarbures monoterpéniques et des monoterpènes oxygénés varie peu quand le niveau de vide passe de 50 mbar à 500 mbar. Par contre, pour le β -caryophyllène le taux d'extraction supérieur à 60% pour des valeurs de vide inférieures à 200 mbar passe à moins de 45% pour des valeurs supérieures à 300 mbar. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les hydrocarbures monoterpéniques et les monoterpènes oxygénés sont relativement volatils et donc une pression de 500 mbar dans la chambre à vide a pratiquement le même effet que des pressions plus faibles. Le β -caryophyllène étant un sesquiterpène, sa température d'ébullition assez élevée (260,5°C) pourrait être à l'origine de l'effet plus prononcé du niveau de vide sur son extraction.

Au vu de ces résultats, le meilleur taux d'extraction des différents constituants de l'huile essentielle de romarin par DIC correspondrait aux conditions opératoires suivantes :

- Pression : P = 3 bar
- Temps de traitement : t autour de 10 minutes
- Teneur initiale en eau : W = 50%
- Niveau de vide : P_{ri} = 50 mbar

A l'exception de la teneur en eau de la matière végétale, les valeurs de ces conditions opératoires correspondent à celles donnant le taux d'extraction optimal en huile essentielle. En effet, celui-ci atteint son maximum pour des teneurs en eau comprises entre 30 et 40%, alors que le taux d'extraction des constituants majoritaires de l'huile est optimal lorsque la plante a une teneur en eau de 50%. Dans ce cas également, un compromis entre le rendement et la composition de l'huile doit être envisagé.

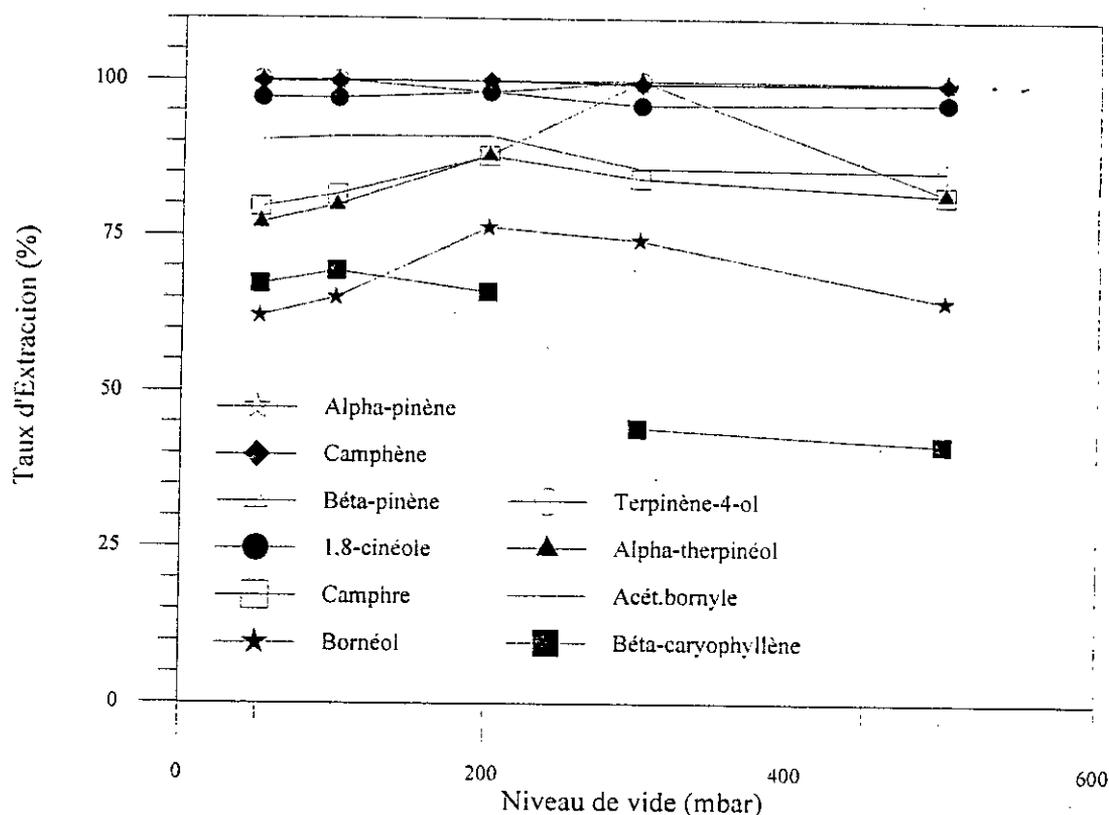


Figure 54 : Influence du niveau de vide sur le taux d'extraction par DIC des constituants majoritaires de l'huile essentielle ($P = 3$ bar, $W = 35\%$, $t = 10$ mn)

II.2.2. Etude par le plan d'expériences

Les résultats des analyses par CPG des échantillons de l'huile essentielle correspondant aux 22 essais programmés par le plan composite central sont donnés dans le tableau XXXIX.

L'examen de ces résultats montre qu'à l'exception des hydrocarbures monoterpéniques, le taux d'extraction des autres constituants (les monoterpènes oxygénés et le β -caryophyllène) sont influencés par les variations des paramètres opératoires. Ainsi, les meilleurs taux d'extraction sont obtenus lorsque la pression et le temps de traitement sont à leurs niveaux supérieurs et la teneur en eau à son niveau inférieur.

Les analyses des échantillons d'huile essentielle recueillis lors des essais correspondants aux répétitions au centre montrent une bonne reproductibilité des valeurs du taux d'extraction des hydrocarbures monoterpéniques et du 1,8-cinéole. Pour les autres constituants considérés, de légères variations sont observées.

Le comportement du taux d'extraction des différents constituants est similaire vis-à-vis des variations de la pression et du temps de traitement entre les niveaux $-\alpha$ et $+\alpha$, mais il diffère pour celles de la teneur en eau. En effet, une augmentation du taux d'extraction est observé lorsque la pression et le temps de traitement passent de leurs niveaux $-\alpha$ à leurs niveaux $+\alpha$. Alors que les variations de l'humidité entre ces deux niveaux n'affectent que l'extraction de l'acétate de bornyle et du β -caryophyllène.

Tableau XXXIX : Variation du taux d'extraction des constituants majoritaires de l'huile essentielle en fonction des conditions opératoires

	Essai	Taux d'extraction (%)									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Plan Factoriel Complet	1	99,2	98,9	98,1	96,1	91,3	89,9	91,0	92,5	75,6	61,9
	2	99,6	99,4	98,2	98,9	95,3	93,4	94,4	95,0	70,5	51,0
	3	98,7	98,1	100,0	90,2	66,1	52,8	61,1	58,5	35,2	4,4
	4	99,3	99,1	97,4	96,7	87,3	81,4	87,5	81,7	68,9	48,1
	5	99,4	99,3	94,2	98,5	90,9	84,7	89,2	86,1	71,0	57,9
	6	100,0	100,0	100,0	99,9	98,5	96,1	96,8	95,8	92,0	82,5
	7	99,9	99,8	100,0	99,5	94,8	89,9	93,7	90,8	84,3	71,0
	8	99,9	100,0	100,0	99,6	97,2	95,2	96,3	95,3	87,3	75,8
Répétitions Au Centre	9	99,9	99,9	100,0	99,7	97,8	95,6	96,5	96,1	84,7	73,9
	10	99,9	100,0	100,0	99,7	97,9	96,2	97,1	96,5	83,3	68,5
	11	99,9	100,0	100,0	99,7	97,0	94,7	96,3	95,5	83,8	70,2
	12	100,0	100,0	100,0	99,8	97,2	94,9	96,5	95,5	84,9	69,0
	13	100,0	100,0	100,0	99,5	93,3	87,7	91,7	88,0	89,7	85,0
	14	99,9	100,0	100,0	99,5	94,3	89,3	92,3	90,1	86,9	77,6
	15	99,9	99,8	100,0	99,6	95,9	92,7	95,0	93,3	84,0	69,1
	16	99,7	99,6	100,0	98,0	92,6	89,2	91,5	90,8	84,7	78,8
Points Axiaux	17	91,6	89,6	87,1	80,6	67,1	56,7	64,0	68,1	35,8	19,9
	18	100,0	100,0	100,0	99,9	97,8	94,4	96,7	95,0	93,8	89,6
	19	97,4	96,8	96,6	91,6	81,4	73,8	78,5	79,0	59,7	47,9
	20	96,9	96,5	95,5	91,7	77,0	65,5	82,0	72,0	37,2	16,2
	21	96,7	95,6	94,3	86,3	65,8	51,7	63,8	61,9	32,1	15,0
	22	100,0	100,0	100,0	99,6	97,1	93,7	96,5	94,4	90,1	81,3

Légende :

1 : α -pinène	5 : camphre	8 : α -terpinéol
2 : camphène	6 : bornéol	9 : acétate de bornyle
3 : β -pinène	7 : terpinène-4-ol	10 : β -caryophyllène
4 : 1,8-cinéole		

a. Résultats de l'analyse par le logiciel Statgraphics

Ayant détaillé l'analyse par le logiciel Statgraphics du taux d'extraction de l'huile essentielle, nous donnerons dans cette étape les principaux résultats de cette analyse.

L'analyse de la variance du taux d'extraction des différents constituants a abouti aux résultats donnés dans le tableau XXXX.

L'examen de ce tableau montre que l'effet simple du temps de traitement est significatif pour tous les composés considérés ; par contre, son effet quadratique ne l'est que pour le β -pinène. L'effet individuel de la pression influe sur l'extraction de tous les constituants de l'huile excepté les hydrocarbures monoterpéniques (α et β -pinène et camphène). Le taux d'extraction de l' α -terpinéol, de l'acétate de bornyle, et du β -caryophyllène est affecté par l'effet quadratique de la teneur en eau. Quant aux effets d'interaction, seul celui relatif aux interactions teneur en eau – temps de traitement a une influence significative sur l'extraction du α -terpinéol.

D'autre part, les valeurs du coefficient de détermination des modèles proposés pour chaque constituant, montrent que le degré d'ajustement de ces derniers varie de 50,37% pour le α -pinène à 83,88% pour le β -caryophyllène. Il est de 64,63% pour le 1,8-cinéole constituant majoritaire de l'huile essentielle de romarin.

Tableau XXXX : Résultats de l'analyse de la variance

Paramètres	Val - P (%)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Pression : A	31,61	26,08	22,81	4,94	0,47	0,52	0,43	0,31	0,68	0,40
Teneur en eau : B	86,06	90,80	64,16	64,33	15,95	11,90	35,19	5,34	14,67	4,91
Temps : C	2,89	2,27	5,04	0,83	0,32	0,77	0,38	0,59	0,19	0,04
AA	97,29	87,28	63,62	37,53	11,38	11,48	11,33	8,06	13,47	8,22
BB	37,67	40,54	31,52	19,24	5,21	5,24	11,85	3,10	1,07	0,38
CC	6,67	5,87	3,90	8,80	16,03	22,34	12,23	24,60	25,66	25,25
AB	94,58	98,57	29,25	84,78	55,76	49,71	41,21	45,09	57,06	38,05
AC	93,44	91,14	30,76	52,20	45,55	58,18	37,17	57,92	90,17	93,16
BC	82,71	80,75	55,51	47,25	8,93	6,92	7,24	2,21	17,59	9,97
R ² (%)	50,37	52,65	56,79	64,63	77,52	76,06	76,75	79,91	78,42	83,88

Légende :

1 : α -pinène	5 : camphre	8 : α -terpinéol
2 : camphène	6 : bornéol	9 : acétate de bornyle
3 : β -pinène	7 : terpinène-4-ol	10 : β -caryophyllène
4 : 1,8-cinéole		

b. Modèles proposés pour chaque constituant

L'analyse des résultats par le logiciel Statgraphic nous a permis de proposer un modèle empirique pour chaque composé.

i. En variables codées

• α -pinène :

$$\tau_e = 99,8661 + 1,0142 A - 0,1762 B + 2,4052 C - 0,0320 AA - 0,8536 BB - 1,8353 CC - 0,0891 AB - 0,1078 AC + 0,2866 BC$$

• camphène :

$$\tau_e = 99,8502 + 1,3962 A - 0,1415 B + 3,0910 C - 0,1841 AA - 0,9774 BB - 2,3206 CC - 0,0286 AB - 0,1780 AC + 0,3904 BC$$

• β -pinène :

$$\tau_e = 99,9236 + 1,8811 A - 0,7181 B + 2,2203 C - 0,6853 AA - 1,4575 BB - 3,2225 CC - 2,1304 AB + 2,0622 AC + 1,1944 BC$$

• 1,8-cinéole :

$$\tau_e = 99,3169 + 4,8634 A - 1,0731 B + 7,0220 C - 1,9651 AA - 2,8856 BB - 3,8795 CC + 0,5782 AB - 1,9508 AC + 2,1963 BC$$

- camphre :

$$\tau_e = 95,5536 + 12,8784 A - 5,5742 B + 13,6420 C - 5,9513 AA - 7,5205 BB - 5,2221 CC \\ + 2,9777 AB - 3,8151 AC + 8,9758 BC$$

- bornéol :

$$\tau_e = 92,2577 + 17,4916 A - 8,6114 B + 16,3865 C - 8,1883 AA - 10,3685 BB - 6,1831 CC \\ + 4,7761 AB - 3,8545 AC + 13,3709 BC$$

- terpinène-4-ol

$$\tau_e = 94,4417 + 13,9251 A - 3,9294 B + 14,1832 C - 6,3627 AA - 6,2635 BB - 6,1917 CC \\ + 4,4930 AB - 4,9142 AC + 10,2106 BC$$

- α -terpinéol :

$$\tau_e = 93,0359 + 13,8516 A - 8,0384 B + 12,5427 C - 6,7218 AA - 8,6037 BB - 4,2971 CC \\ + 3,8923 AB - 2,8393 AC + 12,8737 BC$$

- acétate de bornyle :

$$\tau_e = 84,8941 + 21,9899 A - 10,4613 B + 26,6687 C - 10,1540 AA - 19,1169 BB - 7,5409 CC \\ + 5,2213 AB - 1,1261 AC + 12,6706 BC$$

- β -caryophyllène :

$$\tau_e = 73,7473 + 25,4652 A - 15,6872 B + 35,0321 C - 12,7648 AA - 24,1136 BB - 8,0898 CC \\ + 8,7073 AB - 0,8326 AC + 16,7051 BC$$

ii. En variables réelles

- α -pinène :

$$\tau_e = 90,8386 + 0,5220 P + 0,1137 W + 0,9293 t - 0,0071 P^2 - 0,0018 W^2 - 0,0367 t^2 \\ - 0,0019 PW - 0,0071 Pt + 0,0019 Wt$$

- camphène :

$$\tau_e = 88,3457 + 0,8519 P + 0,1232 W + 1,1818 t - 0,0409 P^2 - 0,0021 W^2 - 0,0464 t^2 \\ - 0,0006 PW - 0,0118 Pt + 0,0026 Wt$$

- β -pinène :

$$\tau_e = 84,1411 + 1,8230 P + 0,3130 W + 0,9199 t - 0,1522 P^2 - 0,0032 W^2 - 0,0644 t^2 \\ - 0,0473 PW - 0,1374 Pt + 0,0079 Wt$$

- 1,8-cinéole :

$$\tau_e = 71,7110 + 5,0922 P + 0,2281 W + 2,1316 t - 0,4367 P^2 - 0,0064 W^2 - 0,0775 t^2 \\ + 0,0128 PW - 0,1300 Pt + 0,0146 Wt$$

- camphre :

$$\tau_e = 52,9784 + 12,4553 P + 0,1871 W + 2,1217 t - 1,3225 P^2 - 0,0167 W^2 - 0,1044 t^2 \\ + 0,0661 PW - 0,2543 Pt + 0,0598 Wt$$

- bornéol :

$$\tau_e = 46,0920 + 15,6032 P + 0,1160 W + 1,7629 t - 1,8196 P^2 - 0,0230 W^2 - 0,1236 t^2 \\ + 0,1061 PW - 0,2569 Pt + 0,0891 Wt$$

- terpinène-4-ol

$$\tau_e = 53.2381 + 12,9069 P - 0.1368 W + 2,4953 t - 1,4139 P^2 - 0,0139 W^2 - 0,1238 t^2 + 0,0998 PW - 0,3276 Pt + 0,0680 Wt$$

- α -terpinéol :

$$\tau_e = 64.0027 + 12,4451 P - 0,0473 W + 0,5371 t - 1,4937 P^2 - 0,0191 W^2 - 0,0859 t^2 + 0,0864 PW - 0,1892 Pt + 0,0858 Wt$$

- acétate de bornyle :

$$\tau_e = 0,5054 + 17,5584 P + 1,4322 W + 2,9520 t - 2,2564 P^2 - 0,0424 W^2 - 0,1508 t^2 + 0,1160 PW - 0,0750 Pt + 0,0844 Wt$$

- β -caryophyllène :

$$\tau_e = -18.1698 + 19,2908 P + 1,5339 W + 3,0078 t - 2,8366 P^2 - 0,0535 W^2 - 0,1617 t^2 + 0,1934 PW - 0,0555 Pt + 0,1113 Wt$$

II.3. Effet de l'extraction par DIC sur la structure de la feuille de romarin

Afin de visualiser l'effet du traitement par détente instantanée contrôlée sur la structure du végétal, des observations au microscope électronique à balayage ont été réalisées sur des coupes de feuilles avant et après leur traitement.

Les figures 55 à 58 illustrent une coupe transversale d'une feuille de romarin ainsi que des dépôts d'huile essentielle avant et après le traitement par DIC. La feuille non traitée présente une structure compacte et des dépôts pleins d'huile ; par contre la feuille ayant subi le traitement par DIC présente une structure expansée avec apparition de cavités, de plus les canaux et les glandes contenant l'huile essentielle sont vides.

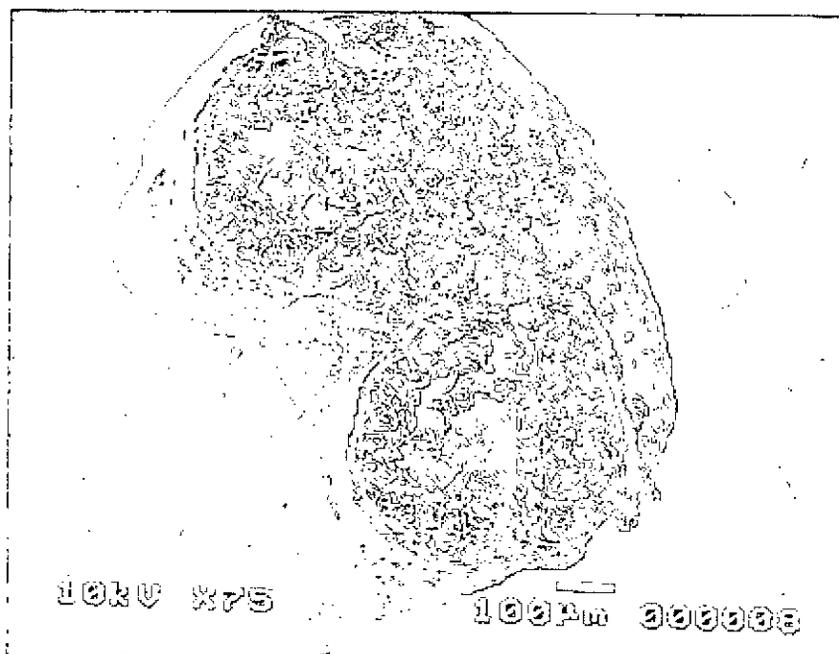


Figure 55 : Vue d'ensemble d'une coupe transversale d'une feuille de romarin brut (non traitée par DIC)



Figure 56 : Dépôts d'huile essentielle d'une feuille de romarin brut (non traitée par DIC)



Figure 57 : Vue d'ensemble d'une coupe transversale d'une feuille de romarin traitée par DIC (P = 3 bar, W = 35%, t = 10 mn, P_{ri} = 50 mbar)

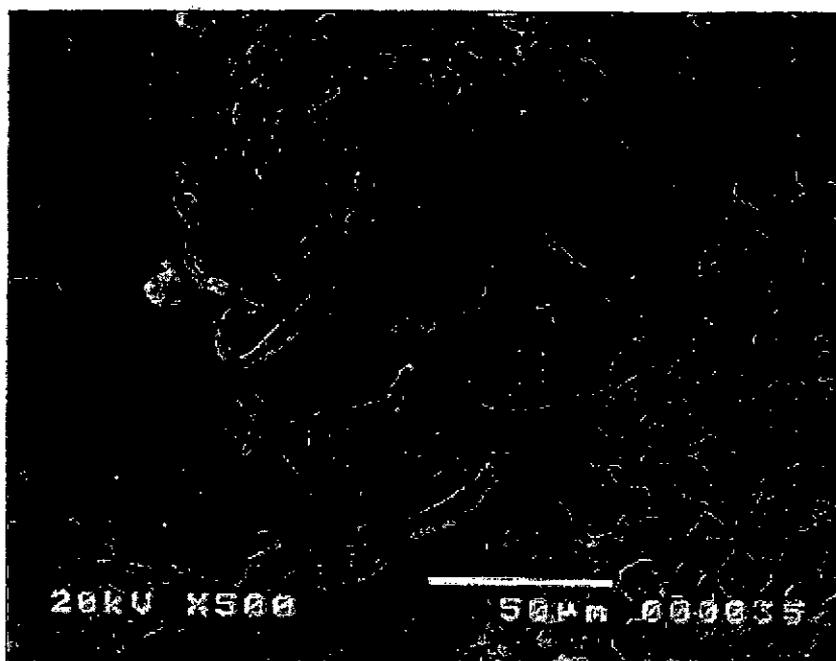


Figure 58 : Dépôts d'huile essentielle d'une feuille de romarin traitée par DIC
($P = 3$ bar, $W = 35\%$, $t = 10$ mn, $P_{ri} = 50$ mbar)

II.4. Composition chimique de l'huile essentielle extraite par DIC

Après avoir déterminé les conditions opératoires optimales de l'extraction de l'huile essentielle de romarin par DIC, nous avons essayé malgré l'inadéquation de l'appareillage de récupérer l'huile afin de l'analyser par CPG. La composition chimique obtenue ainsi que celle de l'huile essentielle extraite par entraînement à la vapeur d'eau sont données dans le tableau XXXXI.

Tableau XXXXI : Composition chimique des huiles essentielles obtenue par entraînement à la vapeur d'eau et par détente instantanée contrôlée

Constituant	Teneur relative (%)	
	Entraînement à la vapeur d'eau	Détente instantanée contrôlée
α -pinène	14,5	0,2
camphène	4,4	tr < 0,05
β -pinène	0,3	---
1,8-cinéole	51,9	58,2
camphre	12,5	23,9
bornéol	4,2	9,3
terpinène-4-ol	1,0	0,3
α -terpinéol	4,1	6,0
acétate de bornyle	0,8	tr
β -caryophyllène	1,4	0,5

L'analyse par CPG de l'huile essentielle extraite par DIC nous a permis d'identifier 9 constituants. Comparée à l'huile extraite par entraînement à la vapeur d'eau, celle récupérée par DIC est caractérisée par des teneurs élevées en monoterpènes oxygénés et de très faibles teneurs en hydrocarbures monoterpéniques.

Pour expliquer l'absence des hydrocarbures monoterpéniques dans l'huile extraite par DIC, deux hypothèses sont à envisager :

- Ces composés sont extraits mais ne sont pas récupérés en raison de l'appareillage qui n'a pas été conçu pour l'extraction des huiles essentielles. Là, l'installation d'un meilleur système de condensation permettant de mieux piéger les composés les plus volatils est à envisager.
- Les conditions opératoires de l'extraction par DIC entraînent des transformations chimiques de ces produits en d'autres, éventuellement en α -terpinéol (la teneur de ce dernier est légèrement supérieure à celle de l'huile obtenue par entraînement à la vapeur d'eau).

D'autres essais seront nécessaires pour trouver une réponse plus satisfaisante à ce problème et, également, pour mieux quantifier le rendement en huile extraite par DIC.

CONCLUSION

L'objectif de cette étude était de montrer la faisabilité de l'extraction de l'huile essentielle de romarin par la technologie de la détente instantanée contrôlée.

L'analyse paramétrique et le plan d'expériences composite central ont été effectués avec la pression, la teneur en eau et le temps de traitement en tant que paramètres opératoires. Les résultats obtenus ont montré que le taux d'extraction de l'huile essentielle par DIC augmente avec la pression et le temps de traitement et est maximal pour une certaine valeur de la teneur en eau. L'effet du niveau de vide dans la chambre à vide étudié par l'analyse paramétrique ne semble pas avoir d'influence sur la quantité d'huile extraite par DIC.

L'analyse par CPG des différents échantillons d'huile essentielle a montré que la composition chimique de l'huile était affectée par les variations des conditions opératoires du procédé et plus particulièrement par celles du temps de traitement et de la pression.

L'huile essentielle récupérée de la phase liquide, analysée par CPG, est caractérisée par des teneurs élevées en monoterpènes oxygénés ; les hydrocarbures monoterpéniques sont pratiquement inexistantes. Des essais supplémentaires sont à envisager pour trouver un système qui permettra de mieux récupérer l'huile conforme aux normes commerciales.

Enfin des observations au microscope électronique à balayage, réalisées sur des coupes de feuilles traitées par DIC, montrent que la structure de la feuille est expansée avec apparition de cavités et les dépôts d'huile essentielle sont vidés de leur contenu.

Chapitre IX

L'Extraction par Solvants Organiques Volatils

IX L'EXTRACTION PAR SOLVANTS ORGANIQUES VOLATILS

INTRODUCTION

L'extraction des parfums végétaux par les solvants organiques volatils consiste à épuiser la matière végétale en produits odorants par un solvant puis à éliminer ce dernier de l'extrait par évaporation.

Bien que relativement ancien, ce procédé n'était pas très appliqué à la production d'extraits aromatiques en raison des pertes en composés volatils causées par l'évaporation du solvant [99]. Ce n'est qu'à la fin du XIX^{ème} siècle et surtout au début du XX^{ème} que l'extraction industrielle de matières végétales au moyen de solvants s'est développée et cela grâce à l'exploitation de nouvelles graines oléagineuses [33]. Enfin, la grande pénurie en graisses et huiles alimentaires de la seconde guerre mondiale a eu pour conséquence un développement considérable de cette technique d'extraction [140]. Ces dernières années, l'emploi de solvants à l'état supercritique pour le traitement de plantes aromatiques s'est développé. Néanmoins, en raison de son coût élevé, cette technique est réservée au traitement de produits à très haute valeur ajoutée. De ce fait, l'utilisation de solvants organiques reste la solution alternative pour le traitement des plantes aromatiques.

Contrairement à l'huile essentielle qui a été très étudiée, la concrète de romarin n'a fait l'objet que de rares travaux relatifs à son activité antioxydante [13, 84, 88, 89, 115]. Aussi, nous nous sommes proposé d'étudier le procédé d'extraction par solvants organiques volatils de la concrète de romarin. L'étude a aussi bien porté sur l'influence de quelques paramètres sur le rendement et la composition des extraits recueillis que sur la cinétique d'extraction.

L'extraction par solvants peut se faire en discontinu ou en continu. Des travaux réalisés sur d'autres plantes [3, 18, 45] ont montré que le procédé continu était plus efficace. D'une part, il permet d'obtenir de meilleurs résultats et d'autre part, de suivre la cinétique d'extraction. Aussi, avons nous opté pour le procédé d'extraction en lit fixe avec circulation continue du solvant.

servant d'extracteur. Le réglage du débit de solvant se fait à l'aide d'une vanne située à la partie inférieure de la colonne. Le chauffage du solvant est assuré par un chauffe ballon. La température est contrôlée à l'aide de thermomètre. Le niveau du solvant dans le ballon est maintenu constant grâce à une ampoule à décanter.

I.2. Paramètres intervenant dans le procédé d'extraction par solvants

Comme pour les procédés d'extraction précédemment étudiés, nous avons considéré deux types de paramètres : les paramètres d'entrée et les paramètres de sortie.

I.2.1. Les paramètres d'entrée

Plusieurs paramètres d'entrée peuvent intervenir dans l'extraction de la concrète de romarin ; ils sont soit liés au procédé soit à la matière végétale. Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes limités à l'étude de l'influence de certains paramètres opératoires facilement accessibles à la mesure et qui sont : la nature du solvant, le temps d'extraction, le débit de solvant, la température d'extraction et la hauteur du lit de particules.

I.2.2. Les paramètres de sortie

Les paramètres de sortie représentent la réponse du système étudié. Ils peuvent avoir un aspect quantitatif et qualitatif.

Dans le cadre de cette étude, l'aspect quantitatif est caractérisé par le rendement en concrète noté R_c et défini par la relation suivante :

$$R_c(\%) = \frac{m_c}{m_s} \times 100 \quad (\text{IX.1})$$

avec :

m_c : la masse de concrète (g) ;

m_s : la masse de matière végétale sèche (g).

L'aspect qualitatif a porté sur la quantification des variations de la teneur des constituants majoritaires de la fraction volatile des concrètes recueillies en fonction des différents paramètres étudiés.

I.3. Protocole expérimental

Les essais d'extraction par solvants volatils ont été effectués sur des lots de romarin provenant de la région des Portes de Fer dans les Bibans (Wilaya de Bordj-Bou-Arréridj).

Comme pour les autres procédés étudiés, chaque série d'essais a été réalisée sur un même lot de plante (de même période de végétation, conservé dans des conditions similaires et de taux d'humidité identique) afin d'éliminer l'influence des paramètres autres que celui étudié. Le taux d'humidité de la matière végétale a été déterminé à l'aide d'un dessiccateur digital à infra-rouge de type Mettler LP16. Le rendement en concrète a été déterminé par rapport à la matière végétale sèche et calculé par la relation (IX.1).

Pour extraire les concrètes de romarin, la matière végétale constituée des feuilles de romarin est disposée dans la colonne en verre. Le ballon contenant le solvant, relié à l'extracteur par la colonne vigreux et le réfrigérant, est porté à la température d'ébullition du

solvant. Les vapeurs de ce dernier traversent la colonne vigreux, passent dans le réfrigérant où elles sont condensées et viennent s'écouler dans l'extracteur baignant ainsi la plante. Le solvant chargé ou miscella est recueilli au bas de la colonne. La concrète est récupérée après évaporation du solvant. Le temps initial correspond à l'instant où la première goutte de solvant chargé est obtenue.

I.4. Méthodes d'analyse des extraits

L'identification des constituants de la fraction volatile de la concrète de romarin a été réalisée suite à des analyses par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) de la concrète obtenue par extraction au pentane. Les conditions d'analyses sont similaires à celles utilisées pour l'analyse de l'huile essentielle extraite par entraînement à la vapeur d'eau (Chapitre XI).

Les différents constituants ont été identifiés par comparaison de leurs temps de rétention et de leurs spectres de masse à ceux des étalons de référence et à ceux cités dans la littérature [147].

Par ailleurs, l'influence des paramètres opératoires sur la qualité des concrètes recueillies a été quantifiée grâce à des analyses par CPG effectuées sur un chromatographe de type SCHIMADZU GC-14A. Celui-ci est équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et est relié à un intégrateur-enregistreur de type Merck D-2500 Chromato-Integrator. La colonne utilisée est une colonne capillaire en silice fondue. Les conditions opératoires d'analyse sont les suivantes :

- Colonne :
 - Phase stationnaire : Méthyle-phényl 5 (95% de méthyle, 5% de phényl)
 - Nature : Silice fondue
 - Longueur : 25 m
 - Diamètre intérieur : 0,25 mm
 - Epaisseur du film : 0,25 μ m

- Température :
 - Colonne : 50°C à 250°C à raison de 5°C/mn
 - Injecteur : 200°C
 - Détecteur : 280°C

- Gaz vecteur : Azote
 - Débit : 1 ml/mn
 - Split : 100 à 120 ml/mn

- Volume injecté : 5 μ l

II. RESULTATS

II.1. Identification des constituants de la fraction volatile de la concrète de romarin

Les analyses par CPG et par CG/SM de l'extrait pentanique ont permis d'identifier 26 constituants. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau XXXXII.

Tableau XXXXII : Identification des constituants de la fraction volatile de la concrète de romarin

Composés	Méthodes d'identification		
	a	b	c
α -thuyène	+	+	+
α -pinène	+	+	+
camphène	+	+	+
β -pinène	+	+	+
sabinène	+	+	+
p-cymène	+	+	+
1,8-cinéole	+	+	+
limonène	+	+	+
γ -terpinène	+	+	+
hydrate de sabinène	+	+	+
linalol	+	+	+
camphre	+	+	+
bornéol	+	+	+
β -terpinéol	+	+	+
terpinène-4-ol	+	+	+
α -terpinéol	+	+	+
iso-bornéol		+	+
acétate de bornyle		+	+
α -copaène		+	+
β -caryophyllène		+	+
α -humulène		+	+
germacrène-D		+	+
δ -cadinène		+	+
oxyde de caryophyllène		+	+
oxyde d'humulène		+	+
acide miristique		+	+

Légende :

- a : identification à l'aide d'étalons ;
- b : identification à l'aide des spectres de masse ;
- c : identification par les indices de rétention.

L'examen de ce tableau montre qu'à l'exception de l' α -thuyène, du sabinène, du limonène, du β -terpinéol, de l'iso-bornéol et de l'acide miristique tous les autres composés ont été identifiés dans l'huile essentielle de romarin.

II.2. Influence des paramètres opératoires

Les essais réalisés ont permis de quantifier l'influence des différents paramètres opératoires sur le rendement et la composition chimique de la fraction volatile des concrètes recueillies.

a. Influence de la nature du solvant

Dans le but d'évaluer l'influence de ce paramètre, des essais ont été menés selon le protocole expérimental précédemment décrit en utilisant de l'hexane, du dichlorométhane et de l'éthanol. Les résultats obtenus sont représentés par la figure 60.

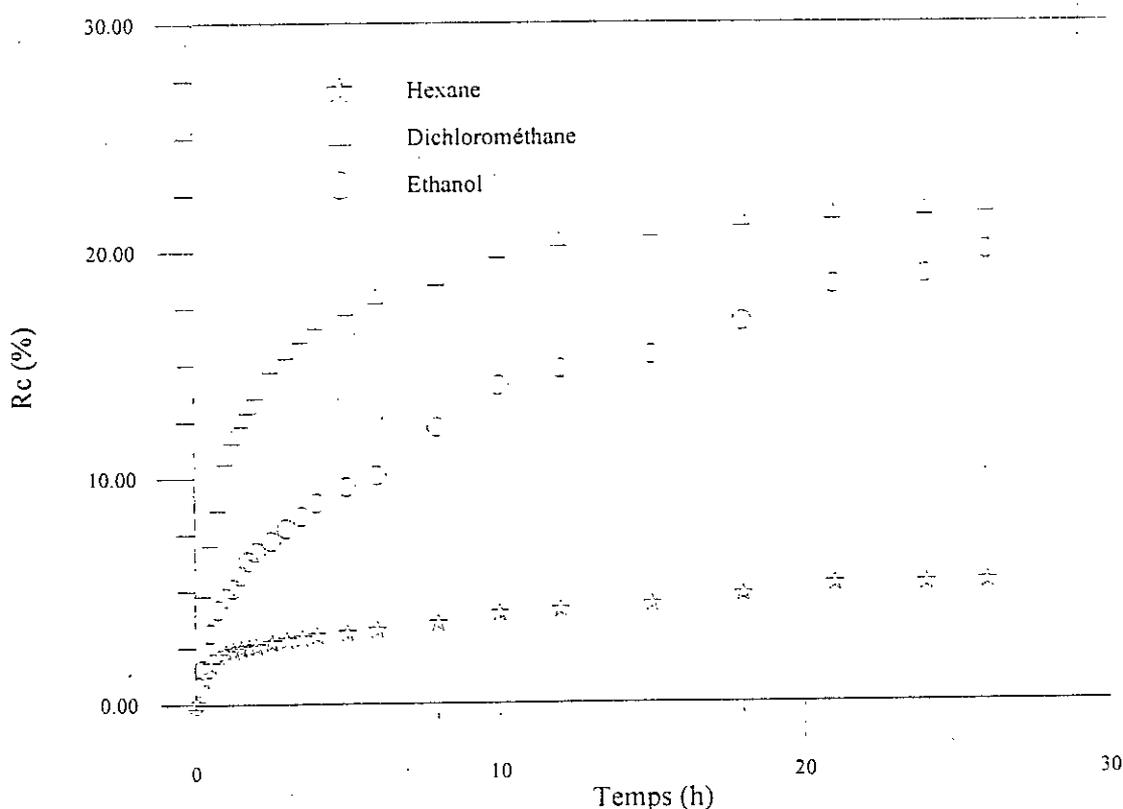


Figure 60 : Influence de la nature du solvant sur le rendement en concrète de romarin

Nous remarquons que les meilleurs rendements sont obtenus pour le dichlorométhane suivi de l'éthanol et enfin de l'hexane. Il semblerait donc que le dichlorométhane soit le solvant approprié pour l'extraction de la concrète de romarin. Or, le rendement en concrète ne peut constituer à lui seul un critère de choix. En effet, l'aspect qualitatif joue un rôle

important dans le choix du solvant d'extraction. Aussi, les différents échantillons de concrète ont été analysés par CPG.

Les résultats de ces analyses rassemblés dans les tableaux XXXXIII à XXXXV montrent que les extraits à l'hexane et au dichlorométhane sont caractérisés par la présence d'hydrocarbures monoterpéniques (α -pinène, camphène et β -pinène), de monoterpènes oxygénés (1,8-cinéole, camphre, bornéol, α -terpinéol et acétate de bornyle) et de sesquiterpène (β -caryophyllène) ; alors que l'extrait éthanolique ne contient que les monoterpènes oxygénés et le β -caryophyllène.

Tableau XXXXIII : Composition chimique de la fraction volatile de la concrète hexanique de romarin

Temps (h)	R _c (%)	Teneur relative (%)								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,25	1,07	7,1	4,3	4,7	26,6	2,7	9,6	1,4	1,6	4,0
0,50	1,68	6,8	4,2	4,3	24,7	2,4	7,4	1,3	1,2	2,6
0,75	2,09	5,0	3,2	3,4	21,0	2,7	7,7	1,3	1,6	3,4
1,00	2,26	3,3	2,1	2,6	15,6	1,9	4,8	1,2	1,0	1,8
1,25	2,35	1,9	1,2	1,7	8,7	1,0	2,6	0,7	0,7	1,5
1,50	2,43	1,3	0,8	1,3	7,0	0,9	2,3	0,7	0,6	1,3
1,75	2,49	2,0	1,2	1,8	9,2	1,2	2,9	0,8	0,9	1,7
2,00	2,54	2,1	1,2	2,0	10,0	1,3	3,3	1,0	0,9	2,0
2,50	2,68	2,1	1,2	2,0	9,2	1,1	2,8	0,9	0,8	1,7
3,00	2,80	3,0	1,7	3,0	13,4	1,5	3,8	1,1	1,3	2,8
3,50	2,89	3,5	2,0	3,7	16,8	1,8	4,4	1,3	1,5	2,9
4,00	2,99	2,4	1,3	2,8	12,1	1,4	3,4	1,1	1,3	2,7
5,00	3,11	4,3	2,4	5,3	25,0	2,8	7,2	2,4	2,9	5,9
6,00	3,25	3,8	2,0	4,7	21,0	2,2	5,5	1,9	2,5	4,7
8,00	3,53	4,2	2,1	5,4	24,0	2,1	5,2	1,8	2,3	4,7
10,00	3,95	4,7	2,0	4,6	28,9	3,0	6,7	2,8	2,1	5,3
12,00	4,11	4,1	1,7	4,4	29,5	2,9	6,5	2,6	2,2	5,7
15,00	4,33	4,2	1,8	4,8	33,9	3,2	8,0	3,1	2,5	6,3
18,00	4,76	1,6	0,6	1,8	18,6	2,2	7,1	2,8	1,9	5,4
21,00	5,02	1,0	0,4	1,3	18,7	2,5	7,9	3,2	1,6	4,9
24,00	5,22	1,1	0,4	1,2	16,6	2,3	7,5	3,1	1,3	4,3
26,00	5,29	0,8	0,3	0,8	11,3	1,5	4,3	1,7	0,6	2,2

Légende :

1 : α -pinène

4 : 1,8-cinéole

7 : α -terpinéol

2 : camphène

5 : camphre

8 : acétate de bornyle

3 : β -pinène

6 : bornéol

9 : β -caryophyllène

Tableau XXXIV : Composition chimique de la fraction volatile de la concrète de romarin obtenue par extraction au dichlorométhane

Temps (h)	R _c (%)	Teneur relative (%)								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,25	4,98	9,6	3,7	5,1	38,2	3,6	7,3	2,5	0,8	2,7
0,50	7,21	8,7	3,2	4,1	37,9	3,1	6,4	2,2	0,6	2,3
0,75	8,76	6,5	2,3	2,9	32,0	2,7	6,0	2,2	0,4	2,2
1,00	10,83	7,7	2,6	3,0	37,6	2,9	6,7	2,5	0,3	2,0
1,25	11,74	5,3	1,7	2,0	30,2	2,4	5,6	2,1	0,2	1,7
1,50	12,50	9,6	3,1	3,4	44,7	3,4	8,3	3,1	0,3	2,4
1,75	13,08	6,6	2,2	2,5	44,1	3,4	8,9	3,4	tr	2,7
2,00	13,74	6,1	2,8	2,2	40,4	2,8	7,0	2,6	0,4	2,0
2,50	14,89	5,1	1,8	2,0	40,5	2,9	7,4	2,8	0,2	1,7
3,00	15,49	3,8	1,4	1,6	45,1	3,5	9,3	3,7	tr	2,1
3,50	16,22	4,1	1,5	1,5	29,8	1,8	4,6	1,5	tr	1,3
4,00	16,80	1,5	0,5	0,6	20,0	1,7	4,6	1,9	tr	1,2
5,00	17,42	1,9	tr	tr	26,5	2,3	5,9	2,2	---	1,8
6,00	17,93	3,7	tr	tr	25,1	1,8	4,5	tr	---	tr
8,00	18,72	2,2	tr	tr	12,1	1,1	3,2	1,3	---	1,1
10,00	19,93	1,8	tr	tr	14,6	tr	3,6	tr	---	tr
12,00	20,41	tr	tr	tr	3,9	tr	tr	tr	---	tr
15,00	20,84	tr	---	---	tr	---	---	---	---	---
18,00	21,28	tr	---	---	tr	---	---	---	---	---
21,00	21,57	tr	---	---	tr	---	---	---	---	---
24,00	21,73	tr	---	---	tr	---	---	---	---	---
26,00	21,86	tr	---	---	tr	---	---	---	---	---

Légende :1 : α -pinène

5 : camphre

8 : acétate de bornyle

2 : camphène

6 : bornéol

9 : β -caryophyllène3 : β -pinène7 : α -terpinéol

tr < 0,05%.

4 : 1,8-cinéole

L'absence des hydrocarbures monoterpéniques dans la concrète éthanolique peut être due à deux possibilités :

- ces composés ne sont pas extraits et restent dans la plante ;
- ces composés sont extraits mais ils ont été évaporés en même temps que le solvant.

Pour vérifier cela, des feuilles de romarin ont été soumises à une extraction en discontinu dans un volume réduit d'éthanol ; l'extrait recueilli, sans évaporation préalable, a été analysé par CPG. Les chromatogrammes obtenus ont confirmé l'absence de ces constituants. Nous pouvons donc conclure que ces derniers restent dans la matière végétale et ne sont pas extraits par l'éthanol.

Par ailleurs, en comparant la composition chimique de la fraction volatile des trois extraits, nous constatons que les teneurs du α -pinène, du camphène et du β -pinène sont voisines dans les extraits à l'hexane et au dichlorométhane, alors que celles de l'acétate de

bornyle et du β -caryophyllène sont plus importantes dans la concrète hexanique. Le camphre, le bornéol et le α -terpinéol sont en plus grande proportion dans l'extrait éthanolique. Le 1,8-cinéole, constituant majoritaire, est prépondérant dans l'extrait au dichlorométhane.

Ces résultats montrent que le dichlorométhane semble être le solvant indiqué pour l'extraction de la concrète de romarin. En effet, ce solvant donne les meilleurs rendements et la qualité de l'extrait avoisine celle de l'huile essentielle extraite par entraînement à la vapeur d'eau. Cependant, le choix d'un solvant d'extraction sera dicté par le type de produit souhaité et son utilisation.

Tableau XXXV : Composition chimique de la fraction volatile de la concrète éthanolique de romarin

Temps (h)	R _c (%)	Teneur relative (%)								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,25	1,54	---	---	---	15,8	5,1	15,7	2,8	2,0	3,3
0,50	3,13	---	---	---	20,8	5,6	14,1	3,4	1,4	3,4
0,75	4,18	---	---	---	24,2	6,5	17,1	4,7	2,2	3,8
1,00	4,73	---	---	---	10,8	3,0	8,0	2,8	0,5	1,9
1,25	5,13	---	---	---	9,4	3,4	9,4	2,9	0,8	2,3
1,50	5,69	---	---	---	9,1	2,6	6,9	2,1	0,6	1,8
1,75	6,32	---	---	---	6,6	2,1	5,3	1,7	0,6	1,7
2,00	6,74	---	---	---	14,3	4,5	12,0	4,5	1,2	3,4
2,50	7,21	---	---	---	11,5	4,1	11,2	4,6	1,0	3,1
3,00	7,77	---	---	---	14,3	4,1	10,5	4,0	0,8	3,2
3,50	8,29	---	---	---	10,6	3,6	9,0	3,9	tr	3,0
4,00	8,88	---	---	---	3,7	2,3	8,3	3,0	0,7	2,0
5,00	9,59	---	---	---	8,4	3,9	14,2	5,3	1,8	3,0
6,00	10,09	---	---	---	10,3	3,5	12,2	5,0	0,7	2,9
8,00	12,23	---	---	---	7,8	3,2	14,6	5,1	1,7	2,8
10,00	14,06	---	---	---	14,1	4,0	15,2	5,3	1,0	3,1
12,00	14,78	---	---	---	5,0	1,7	14,1	5,3	0,8	1,6
15,00	15,39	---	---	---	5,7	1,5	8,8	3,5	0,4	1,2
18,00	16,85	---	---	---	6,0	1,6	8,6	3,6	0,4	1,2
21,00	18,49	---	---	---	4,4	1,0	10,5	5,7	0,5	1,4
24,00	18,92	---	---	---	4,5	1,0	6,8	2,7	0,3	1,1
26,00	19,96	---	---	---	3,6	0,6	3,7	2,1	tr	0,7

Légende :

1 : α -pinène

2 : camphène

3 : β -pinène

4 : 1,8-cinéole

5 : camphre

6 : bornéol

7 : α -terpinéol

8 : acétate de bornyle

9 : β -caryophyllène

tr < 0,05%

b. Influence du temps d'extraction

L'étude de l'influence du temps d'extraction sur le rendement et la composition de la concrète de romarin a été réalisée en utilisant respectivement de l'hexane, du dichlorométhane et de

l'éthanol. Pour cela, des essais d'extraction ont été menés pendant 26 heures, les extraits ont été recueillis à des intervalles de temps réguliers. Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux XXXXIII à XXXXV et représentés par la figure 61.

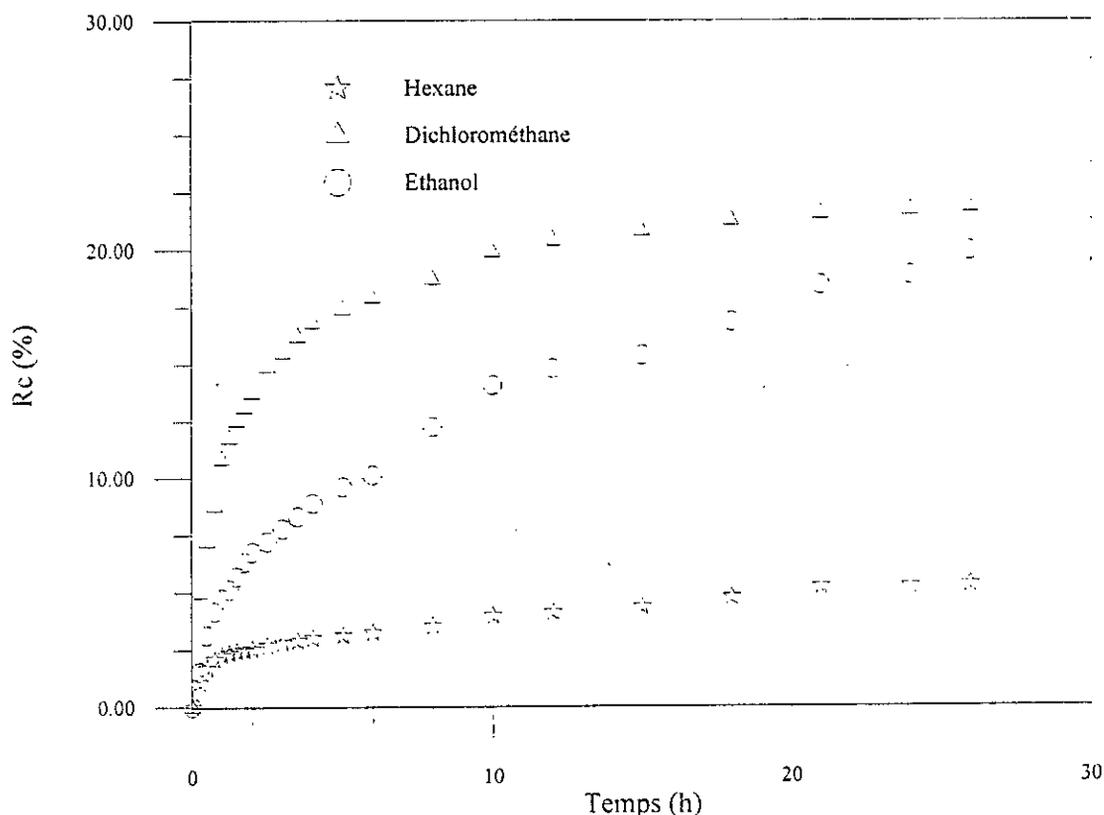


Figure 61 : Influence du temps d'extraction sur le rendement en concrète

L'examen de la figure 61, montre que le rendement en concrète augmente rapidement durant les deux premières heures d'extraction. Par la suite, son évolution est plus lente et s'achève par un palier. Par ailleurs, nous remarquons que selon le solvant utilisé, le temps mis pour atteindre le palier est différent. En effet, ce dernier est amorcé entre deux et trois heures pour l'hexane, huit et dix heures pour le dichlorométhane et beaucoup plus tard pour l'éthanol vers 21 heures.

L'évolution rapide du rendement au début du processus d'extraction serait attribuée à la récupération de la concrète contenue dans les sites superficiels. La deuxième étape plus lente correspondrait à l'extraction de la concrète emmagasinée dans des dépôts internes.

L'analyse par CPG des échantillons de concrètes recueillis à des intervalles de temps réguliers a montré que les teneurs des constituants majoritaires de la fraction volatile des concrètes évoluaient différemment d'un solvant à un autre.

Le comportement de l'extrait hexanique est similaire à celui de l'extrait au dichlorométhane au début du procédé. En effet, après seulement quinze minutes d'extraction les teneurs des hydrocarbures monoterpéniques sont maximales et celles des autres constituants relativement élevées. Une diminution suivie d'une augmentation de ces teneurs est ensuite observée. Les valeurs optimales sont obtenues après une heure trente minutes d'extraction pour l'extrait au dichlorométhane et quinze heures pour l'extrait hexanique. Il est

à noter qu'après cinq heures d'extraction à l'hexane, les proportions des différents constituants sont voisines de celles obtenues après un quart d'heure d'extraction. Quant aux constituants de la fraction volatile de la concrète éthanoliques, les variations de leurs proportions sont différentes dans la mesure où elles augmentent du début du processus jusqu'à quarante cinq minutes où elles atteignent leurs valeurs optimales ; elles diminuent par la suite puis réaugmentent pour atteindre des valeurs relativement élevées après trois heures et dix heures d'extraction. Par ailleurs, après douze heures d'extraction au dichlorométhane seul le 1,8-cinéole est présent dans l'extrait avec une teneur de 3,9%, tous les autres constituants sont à l'état de traces ; alors que pour les extraits hexanique et éthanolique tous les constituants considérés sont encore détectés après vingt six heures d'extraction.

Remarque :

Bien que l'étude de l'influence de la nature du solvant a montré que le dichlorométhane semble être le meilleur solvant pour l'extraction de la concrète de romarin, le solvant utilisé pour l'évaluation de l'influence des autres paramètres opératoires (débit de solvant, hauteur du lit et température d'extraction) est l'hexane. Ce choix a d'une part été dicté par la disponibilité de ce dernier, et d'autre part, par l'étude bibliographique. En effet, la réglementation impose de plus en plus l'hexane comme solvant universel. Par ailleurs, la meilleure composition avec un rendement de plus de 80% sont obtenus après quinze heures d'extraction. Cependant, pour des raisons économiques, la durée d'extraction a été fixée à cinq heures (la composition de la fraction volatile de la concrète étant très voisine de celle obtenue après quinze heures et la valeur du rendement est acceptable 58,9%).

c. Influence du débit de solvant

Les essais menés pour évaluer l'influence de ce paramètre ont donnés les résultats regroupés dans le tableau XXXXVI et représentés par la figure 62.

Tableau XXXXVI : Influence du débit de solvant sur le rendement en concrète
($m_s = 40$ g, $H = 6\%$, $T = 35^\circ\text{C}$)

Temps (mn)	Rendement en concrète : R_c (%)		
	2,3 ml/mn	4,3 ml/mn	6,3 ml/mn
0	0,00	0,00	0,00
15	0,67	0,48	0,57
30	1,29	0,71	0,90
45	1,94	1,31	1,23
60	2,24	1,80	1,38
90	3,07	2,10	1,58
120	3,86	2,77	1,87
150	4,35	3,11	2,15
180	5,12	3,99	2,39
240	5,48	4,75	2,61
300	5,90	5,21	3,01

L'examen de cette figure montre que les meilleurs rendements sont obtenus pour la plus faible valeur du débit ; plus celui-ci augmente, plus le rendement en concrète diminue. Ceci pourrait être lié à l'écoulement du solvant à travers la matière végétale et le temps de

contact entre les deux phases. En effet, lorsque le débit du solvant est élevé l'écoulement est rapide ; le temps de contact entre les phases solide et liquide est insuffisant ; par conséquent la quantité de concrète extraite est faible. Pour des valeurs plus faibles de débit, l'écoulement est plus lent, le temps de contact entre le solvant et la plante est plus grand, ce qui permet de récupérer une quantité plus importante d'extrait.

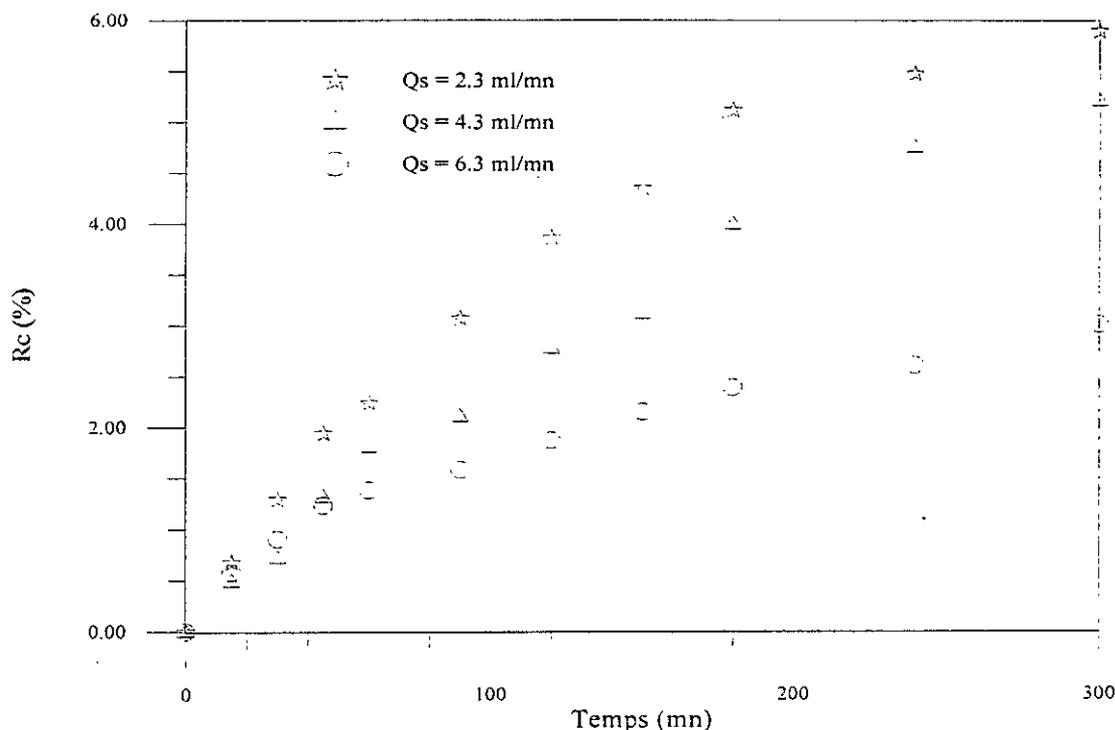


Figure 62 : Influence du débit de solvant sur le rendement en concrète

d. Influence de la hauteur du lit

Les résultats obtenus pour l'étude de l'influence de la hauteur du lit sont donnés dans le tableau XXXXVII et illustrés par la figure 63.

Tableau XXXXVII : Influence de la hauteur du lit sur le rendement en concrète (H = 6%, Qs = 2,3 ml/mn, T = 35°C)

Temps (mn)	Rendement en concrète : Rc (%)		
	17,5 cm	21 cm	35 cm
0	0,00	0,00	0,00
15	2,10	1,02	0,67
30	4,53	2,15	1,29
45	6,95	2,82	1,94
60	8,09	3,36	2,24
90	8,96	4,02	3,07
120	9,53	4,95	3,86
150	11,36	5,52	4,35
180	12,18	6,34	5,12
240	13,19	6,70	5,48
300	14,41	7,00	5,90

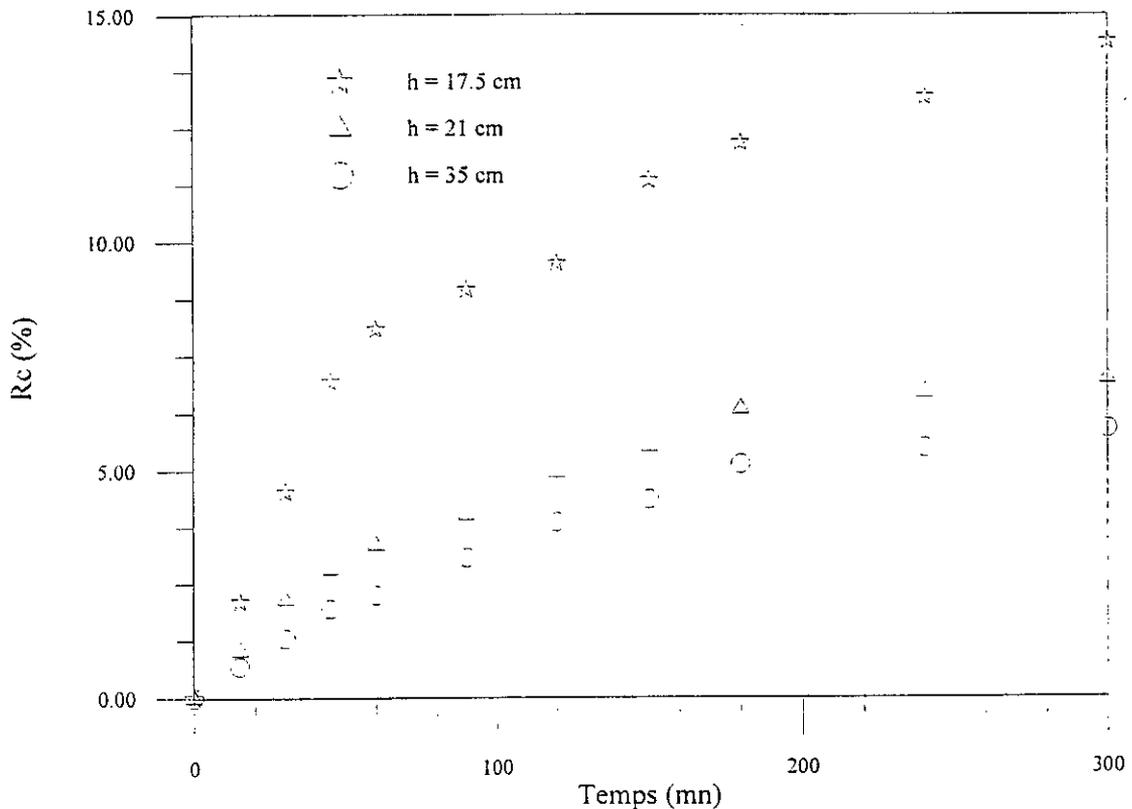


Figure 63 : Influence de la hauteur du lit sur le rendement en concrète

De meilleurs rendements sont obtenus pour une faible valeur de la hauteur du lit. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que lorsque la hauteur du lit est élevée, la quantité de plante est plus importante entraînant un tassement de celle-ci à l'intérieur de la colonne. L'écoulement du solvant se fait difficilement, le contact entre les deux phases est alors amoindri d'où des rendements faibles. Par contre, pour des quantités plus faibles, le lit est expansé et l'écoulement est facilité, ce qui permet un meilleur contact entre la plante et le solvant, par conséquent la quantité d'extrait est plus importante. Des résultats similaires ont été obtenus pour d'autres types de plantes [3, 18].

e. Influence de la température d'extraction

Pour estimer l'influence de ce paramètre, des essais ont été réalisés dans une colonne à double parois à l'intérieur de laquelle circule de l'eau thermostatée. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau XXXXVIII.

La figure 64, illustrant l'évolution du rendement en concrète en fonction de la température montre que pendant la première heure d'extraction l'influence de ce paramètre n'est pas très importante. En effet, les valeurs du rendement sont comparables avec un léger avantage pour l'essai mené à 25°C. Entre une heure et trois heures d'extraction, les quantités recueillies à 45°C sont plus importantes, suivies de celles récupérées à 25°C puis à 35°C. Au delà de trois heures, le rendement en concrète varie proportionnellement avec l'augmentation de la température. Ces variations pourraient être dues à l'extraction de composés de différentes natures. N'ayant pu analyser les différents échantillons recueillis, cette hypothèse n'a pu être vérifiée.

Tableau XXXXVIII : Influence de la température sur le rendement en concrète
($m_s = 40$ g, $H = 6\%$, $Q_s = 2,3$ ml/mn)

Temps (mn)	Rendement en concrète : R_c (%)		
	25°C	35°C	45°C
0	0,00	0,00	0,00
15	0,83	0,67	0,55
30	1,85	1,29	1,32
45	2,86	1,94	2,01
60	3,51	2,24	3,08
90	3,60	3,07	3,87
120	4,23	3,86	4,91
150	4,69	4,35	5,69
180	4,95	5,12	6,01
240	5,06	5,48	6,33
300	5,74	5,90	6,99

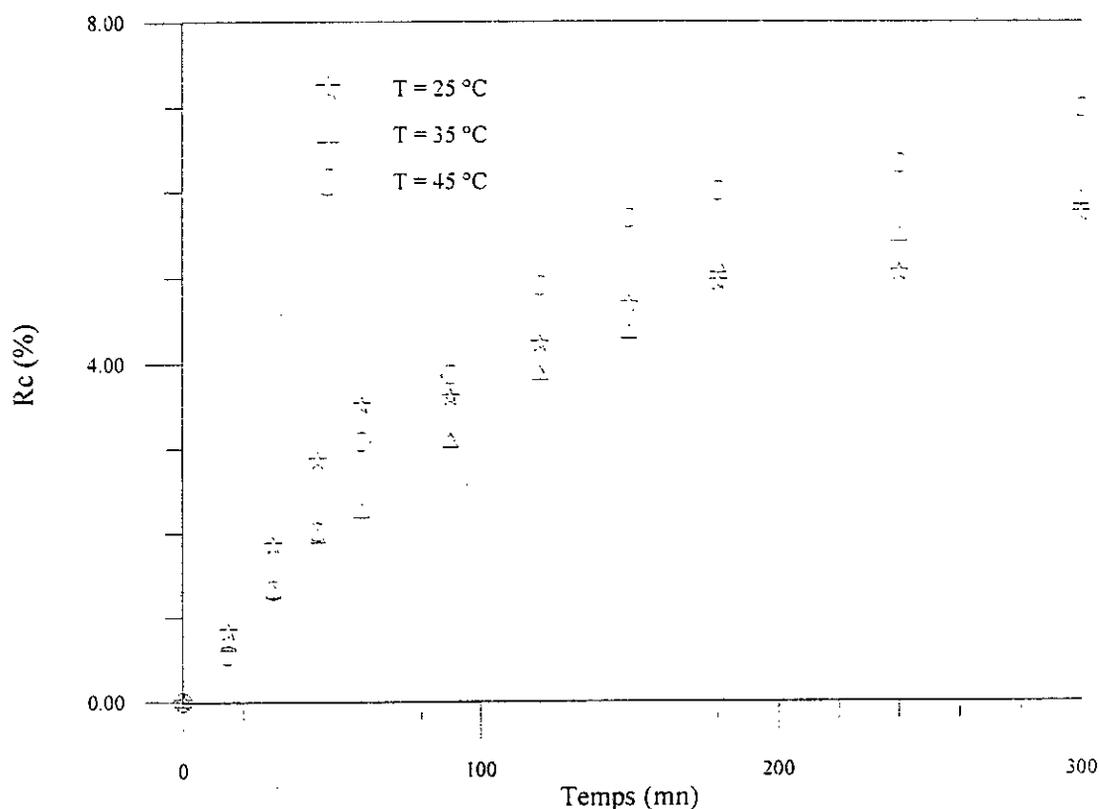


Figure 64 : Influence de la température sur le rendement en concrète

II.3. Effet de l'extraction par solvant sur la structure de la feuille de romarin

Afin de visualiser l'effet de l'extraction par solvant sur la structure de la matière végétale utilisée, des observations au microscope électronique à balayage de coupes transversales de feuilles de romarin ayant été soumises à une extraction à l'hexane, au dichlorométhane et à l'éthanol pendant 26 heures ont été réalisées.

Contrairement à la feuille non traitée, figure 65, qui présente une structure compacte surtout au niveau de la nervure, les feuilles traitées par les trois solvants, figures 66, 67 et 68, sont caractérisées par une structure plus poreuse et particulièrement au niveau de la nervure lieu de localisation des dépôts exogènes ; ce qui laisse supposer que ces derniers ont été vidés de leur contenu. Pour confirmer cela, des observations de ces dépôts externes ont été réalisés. Les figures 69, 70 et 71 les illustrant montrent bien que ces derniers sont totalement aplatis confirmant ainsi la récupération complète par le solvant de leur extrait.

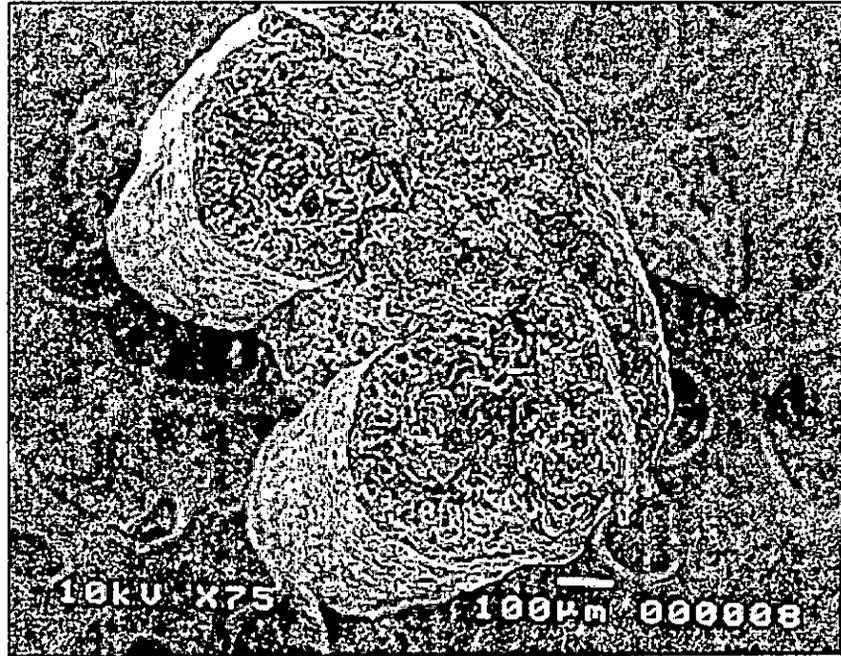


Figure 65 : Coupe transversale d'une feuille de romarin brut (vue d'ensemble)

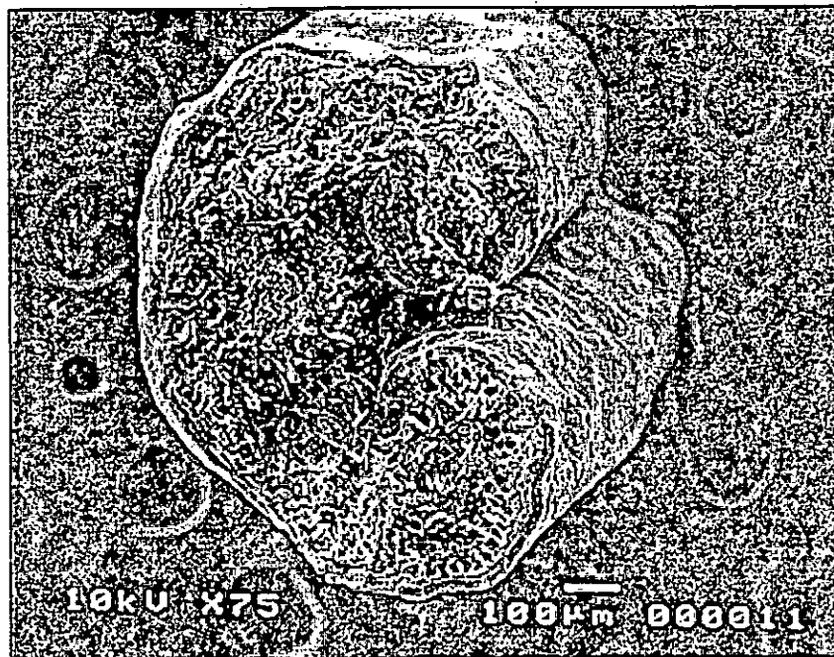


Figure 66 : Coupe transversale d'une feuille de romarin traitée à l'hexane (vue d'ensemble)

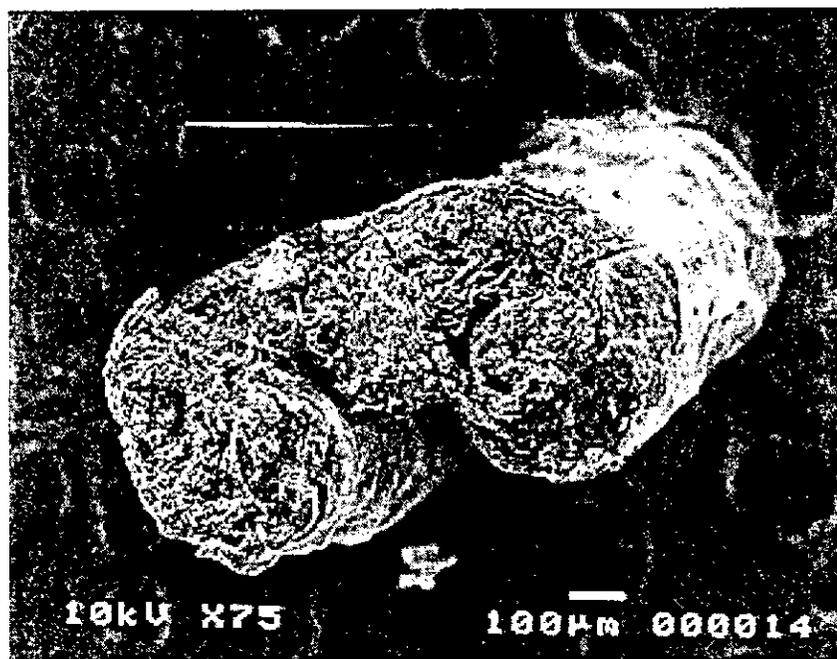


Figure 67 : Coupe transversale d'une feuille de romarin traitée au dichlorométhane (vue d'ensemble)

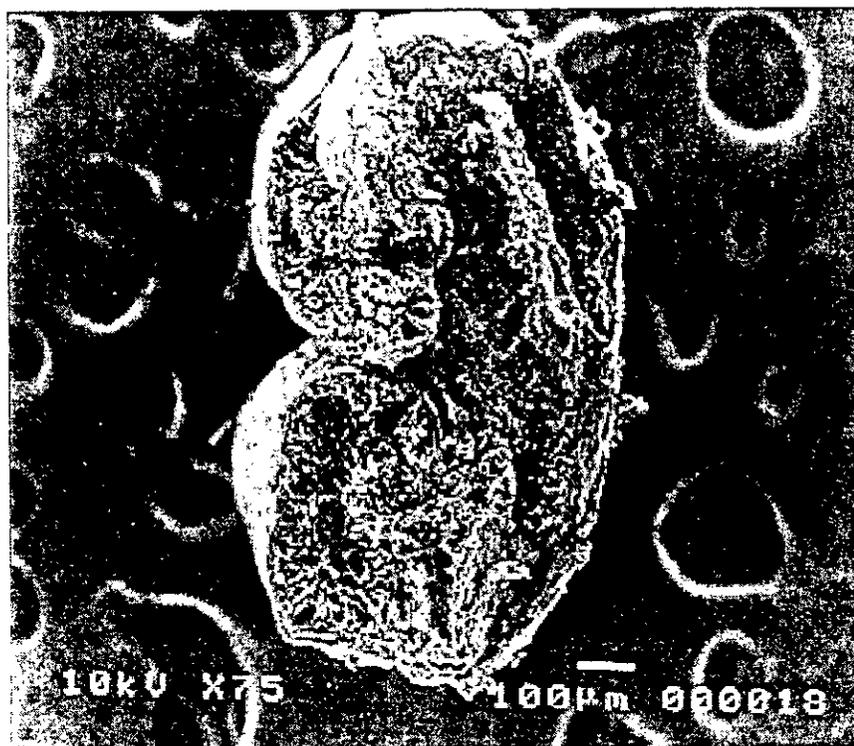


Figure 68 : Coupe transversale d'une feuille de romarin traitée à l'éthanol (vue d'ensemble)

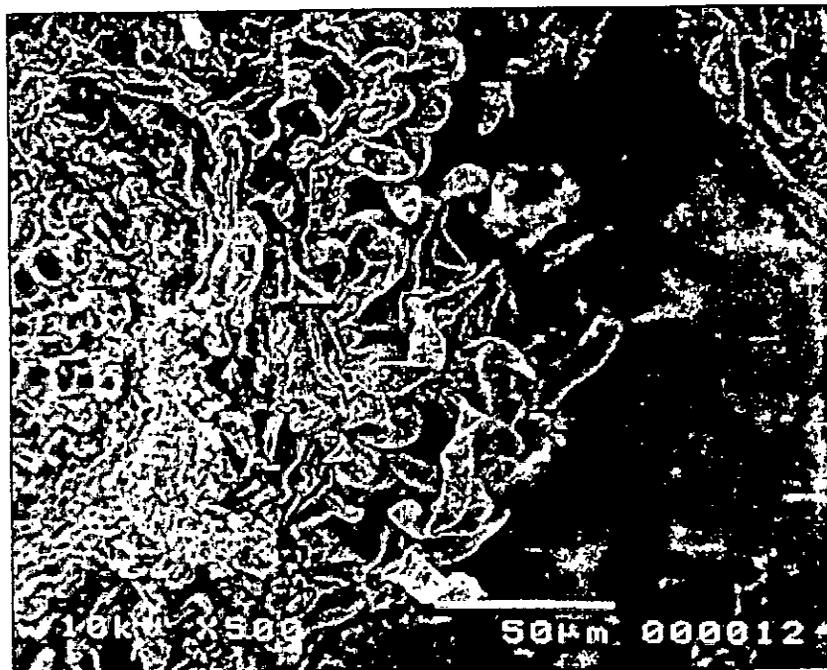


Figure 69 : Dépôts exogènes d'une feuille de romarin traitée à l'hexane



Figure 70 : Dépôts exogènes d'une feuille de romarin traitée au dichlorométhane

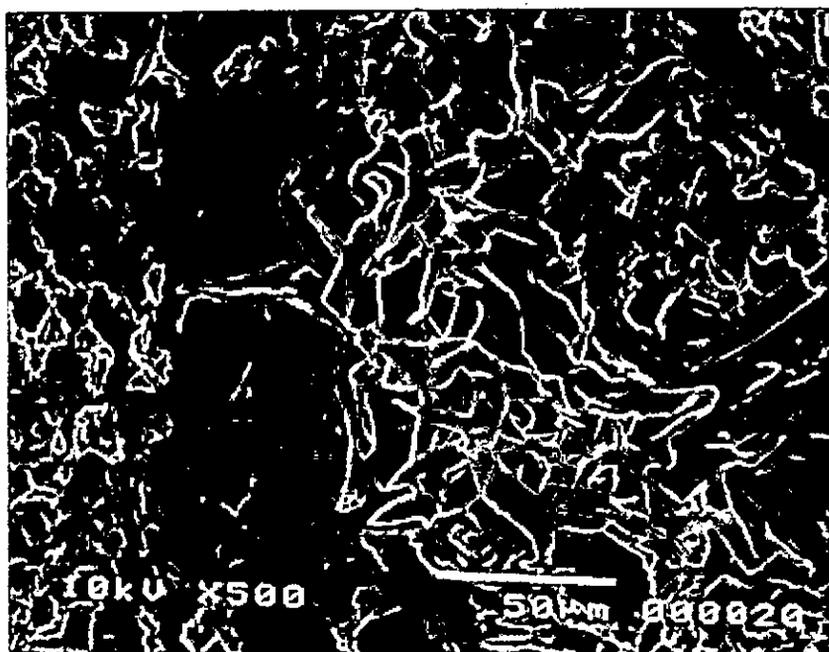


Figure 71 : Dépôts exogènes d'une feuille de romarin traitée à l'éthanol

En plus des sites externes, des observations de sites endogènes ont également été réalisées. La figure 72 correspondant à la feuille traitée au dichlorométhane montre des dépôts complètement aplatis donc vides, alors que les feuilles traitées à l'hexane, figure 73, et à l'éthanol, figure 74, présentent quelques dépôts vides et d'autres qui semblent contenir encore de l'huile.



Figure 72 : Dépôts endogènes d'une feuille de romarin traitée au dichlorométhane



Figure 73 : Dépôts endogènes d'une feuille de romarin traitée à l'hexane

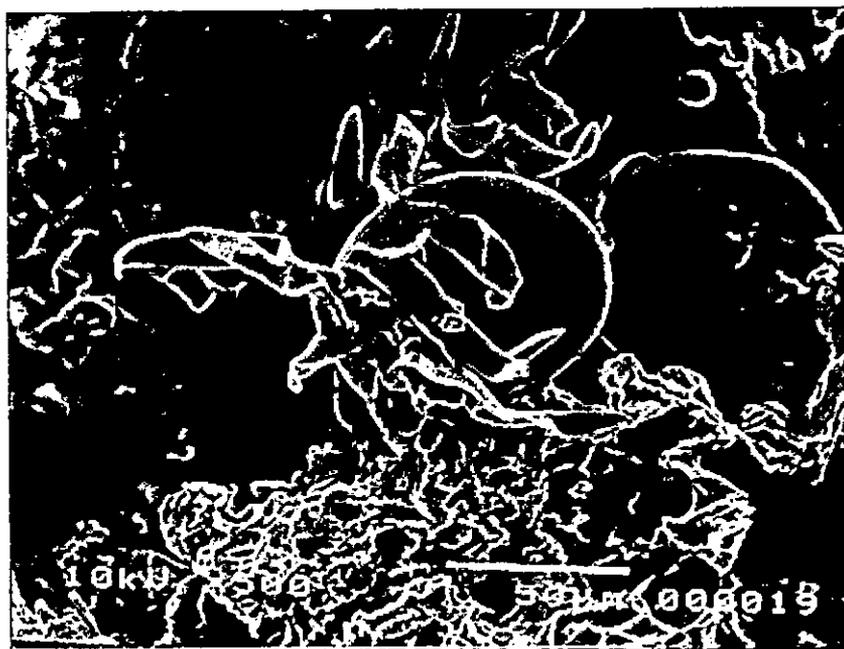


Figure 74 : Dépôts endogènes d'une feuille de romarin traitée à l'éthanol

Ces observations expliquent les résultats de l'étude de l'influence du temps sur le rendement et la composition des concrètes. En effet, la mise en évidence des sites endo et exogènes vides dans la feuille traitée au dichlorométhane explique le fait qu'au delà de 12 heures d'extraction, les constituants de la fraction volatile ne sont plus présents dans la concrète. L'existence, après 26 heures de traitement à l'hexane et à l'éthanol, de dépôts endogènes encore pleins est à l'origine de la présence de ces constituants dans les concrètes récupérées.

CONCLUSION

L'étude de l'extraction des concrètes de romarin par des solvants organiques volatils a permis de lever le voile sur certains aspects de ce procédé.

Les résultats obtenus ont montré que le solvant le plus approprié pour l'extraction de la concrète de romarin semble être le dichlorométhane. En effet, celui-ci donne de bons rendements et la qualité de l'extrait est comparable à celle de l'huile essentielle reconnue par les normes commerciales. Par ailleurs, l'étude de l'influence de certains paramètres opératoires nous a permis d'approcher les conditions optimales d'extraction et qui sont : de faibles valeurs de débit de solvant et de hauteur du lit et des températures d'extraction voisines de l'ambiante.

Les observations au microscope électronique à balayage des coupes de feuilles ont montré que la structure de la matière végétale est conservée. D'autre part, après 26 heures d'extraction, les feuilles traitées par l'hexane et l'éthanol présentent des dépôts qui semblent contenir encore de l'huile. Alors que les dépôts de celles traitées par le dichlorométhane sont complètement vides.

Chapitre X

Etude du Transfert de Matière

X

ETUDE DU TRANSFERT DE MATIERE

INTRODUCTION

L'extraction est la première opération de séparation d'un ensemble de filières de transformations (huilerie, sucrerie, jus de fruits, boissons alcoolisées, etc.).

Issu du mot latin *extrahere* (tirer hors de), le verbe extraire évoque une séparation sélective dans laquelle l'une des phases est retenue (l'extrait) et l'autre est rejetée (le résidu). Cependant et dans le but de valoriser le résidu, il arrive que celui-ci subisse une extraction tels que l'extraction des protéines de tourteaux d'oléagineux ou le séchage de nombreux sous produits (le séchage pouvant être considéré comme un type particulier d'extraction) [104].

Les mécanismes mis en jeu lors de l'extraction peuvent être relatifs à un transfert de quantité de mouvement, comme c'est le cas de l'extraction par pression (préparation de jus de fruits), ou à un transfert de masse lors de l'extraction solide-fluide, le fluide pouvant être un liquide ou un gaz. L'extrait migre par diffusion moléculaire de la phase solide à la phase fluide à une vitesse proportionnelle au gradient de concentration régnant entre les deux phases [104].

Dans de nombreux cas (huilerie, sucrerie de canne...), l'extraction par pression et l'extraction solide-liquide sont couplées. Le premier procédé permet de récupérer la majeure partie de l'extrait, le second permet d'épuiser à l'aide d'un solvant le résidu en extrait utile.

I. GENERALITES [41, 104]

Toute quantité de matière est caractérisée par sa masse ou par le nombre de moles qui la constituent. Lorsqu'une espèce moléculaire est mélangée à d'autres, sa concentration peut être définie soit :

- par sa concentration volumique qui est sa quantité rapportée au volume total du mélange dans lequel elle entre en composition (kg/m^3 ou nombre de moles/ m^3) ;
- par sa concentration massique définie comme étant sa quantité rapportée à la masse totale du mélange dans lequel elle entre en composition ; c'est un rapport sans dimension qui

correspond à la fraction molaire dans le cas où la quantité de matière est exprimée en nombre de moles.

1.1. Flux de transfert de matière

Le transfert de matière représente l'évolution spontanée vers l'uniformité de toute hétérogénéité de concentrations d'une espèce moléculaire. La vitesse de transfert est mesurée par le débit massique ou le débit molaire, selon que la quantité transférée est exprimée en masse ou en nombre de moles. C'est donc la quantité de matière transférée par unité de temps. Le flux de transfert de matière est donné par la relation suivante :

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

où :

N_j est le flux de transfert de matière (moles/m² s) ;

C_j , la concentration du constituant j (moles/m³) ;

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

La matière peut se déplacer 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. Le transport est au contraire un processus rapide dans lequel la molécule est entraînée dans un courant fluide. Le flux de transfert de matière d'un constituant j est donnée par :

$$\bar{N}_j = \bar{J}_j + \bar{T}_j \quad (X.2)$$

avec :

\bar{J}_j , le flux de transfert de matière par diffusion (moles/m² s) ;

\bar{T}_j , le flux de transfert de matière par transport (moles/m² s).

1.1.1. Transfert de matière par diffusion

Le transfert de matière par diffusion entre deux phases (une phase solide et une autre liquide, ou deux phases liquides non miscibles séparées par une membrane) d'un constituant j est décrit par la loi de Fick :

$$\bar{J}_j = -D_j \text{grad} \bar{C}_j \quad (X.3)$$

où :

\bar{J}_j , est le flux de transfert de matière par diffusion (moles/m² s) ;

D_j , la diffusivité du constituant j dans le milieu (m²/s) ;

$\text{grad} \bar{C}_j$, le gradient de concentration du constituant j (moles/m⁴).

Dans le cas d'un transfert unidirectionnel, l'équation (X.3) s'écrit sous la forme :

$$J_j = -D_j \frac{\partial C}{\partial x} \quad (X.4)$$

où :

A , est la surface d'échange (m²) ;

$\frac{\partial}{\partial x}$, le gradient de concentration du constituant j (moles/m⁴).

Dans les systèmes gazeux, la diffusion des molécules est rapide et il est difficile d'éviter les mouvements de convection. Par conséquent, la détermination des diffusivités n'est pas aisée. Par contre en phase liquide, la diffusivité dépend à la fois de la nature de la molécule et du milieu dans lequel elle se déplace.

Dans un solide hétérogène tel qu'un produit alimentaire, le comportement diffusif des molécules est perturbé par plusieurs phénomènes annexes, on parle alors de diffusivité apparente notée D' . Dans une étude menée sur des molécules de produits alimentaires, Shwartzberg et Chao en 1982 [138] ont donné des valeurs des diffusivités apparentes de ces molécules et expliqué les principaux mécanismes modifiant les diffusivités moléculaires.

I.1.2. Transfert matière par transport

La loi de Fick ne s'applique qu'à un milieu immobile ou à un fluide en écoulement laminaire. En régime agité ou turbulent, le mouvement du fluide entraînant les molécules étant rapide par rapport aux processus diffusifs, ces derniers ne peuvent plus être pris en compte. Dans un système à une seule phase, l'agitation entraîne l'uniformité quasi immédiate des concentrations. Dans un système à deux phases, le transfert externe de masse entre les deux phases est régi par des phénomènes de transport et est décrit par la loi suivante :

$$T_j = C_j v \quad (X.5)$$

où :

T_j , est le flux de transfert de matière par transport (moles/s m²) ;

C_j , la concentration du constituant j (moles/m³) ;

v , la vitesse moyenne locale (m/s).

I. 2. Cinétique de transfert de matière entre deux phases

Un système à deux phases est souvent constitué d'une phase solide dite interne et d'une phase liquide dite externe. L'exemple type est le cas d'une extraction solide-liquide où les particules solides constituent la phase interne, alors que le solvant liquide constitue la phase externe. Cependant, il arrive que la phase externe soit constituée d'un gaz, tandis que la phase interne est liquide ou solide : concentration d'un liquide par évaporation ou séchage d'un solide par de l'air chaud. Quel que soit le cas, la matière est le siège de deux types de transfert :

- Un transfert externe au niveau de l'interface de la phase liquide vers la phase solide ou dans le sens inverse. Si la phase fluide est agitée, le transfert de matière a lieu par transport selon l'équation (X.4).
- Un transfert interne de l'interface au centre géométrique du solide (ou en sens inverse) ; il obéit alors à la loi de Fick.

Le flux de matière franchit donc deux obstacles : l'un externe correspondant à la couche limite de la phase fluide, l'autre interne pouvant être une couche limite interne pour un fluide, ou l'épaisseur du produit pour un solide. On parle alors de résistance diffusif interne et externe.

Le nombre de Sherwood (Sh) permet de comparer l'importance relative de ces deux résistances. C'est un nombre adimensionnel défini par le rapport de la résistance diffusif interne ($1/k$) et de la résistance diffusif externe ($1/h$), (k et h sont

$$D_j \Delta C_j = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (X.11)$$

En coordonnées rectangulaires, l'équation (X.11) est donnée par l'expression suivante:

$$D_j \left[\frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_j}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} \right] = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (X.12)$$

cette équation porte le nom de seconde loi de Fick.

Dans le cas d'un transfert unidirectionnel, la seconde loi de Fick dans les différents systèmes de coordonnées est donnée par :

- en coordonnées rectangulaires, $C_j = f(x, t)$:

$$D_j \left[\frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} \right] = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (X.13)$$

- en coordonnées cylindriques, $C_j = f(r, t)$:

$$D_j \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_j}{\partial r} \right) = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (X.14)$$

- en coordonnées sphériques, $C_j = f(r, t)$:

$$D_j \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_j}{\partial r} \right) = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (X.15)$$

L'intégration analytique de la seconde loi de Fick aboutit à une fonction en série. Pour un temps de diffusion infini, la solution analytique est de la forme :

$$\frac{C_\infty - C_0}{C_\infty - C} = \alpha e^{\beta \tau} \quad (X.16)$$

où :

C_∞ , est la concentration moyenne du soluté dans la phase dans laquelle a lieu la diffusion ;

C_0 , la concentration initiale du soluté ;

C_∞ , la concentration du soluté à un temps infini ;

τ , le nombre de Fick appelé également nombre de Fourier matière ; il est défini par la relation suivante :

$$\tau = \frac{Dt}{l^2} \quad (X.17)$$

où :

l , est la longueur caractéristique de la phase où a lieu la diffusion ;

α et β sont des coefficients qui dépendent de la forme et de la taille de cette phase ainsi que du nombre de Sherwood et du rapport σ entre les volumes des phases externe et interne.

Dans la pratique, l'équation (X.16) est vérifiée dès que τ est supérieur à 0,2.

Parallèlement à l'évolution de la concentration dans la phase interne, la concentration dans la phase externe complémentaire évolue.

En posant :

C' : la concentration du soluté dans la phase externe ;

V : le volume de la phase interne ;

V' : le volume de la phase externe,

et en supposant que les concentrations d'équilibre sont égales dans les deux phases :

$$C'_{\infty} = C_{\infty} \quad (\text{X.18})$$

on peut alors écrire :

$$VC + V'C' = VC_0 + VC'_0 = (V + V') C_{\infty} \quad (\text{X.19})$$

Soit :

$$\sigma = \frac{V}{V'} \quad (\text{X.20})$$

l'équation (X.19) s'écrit alors :

$$(C + \sigma C') = C_0 + C'_0 = (\sigma + 1) C_{\infty} \quad (\text{X.21})$$

En éliminant C et C_0 dans l'équation (X.16), on obtient :

$$\frac{C'_{\infty} - C'_0}{C'_{\infty} - C'} = \alpha e^{\beta\tau} \quad (\text{X.22})$$

Les équations (X.16) et (X.22) peuvent se linéariser en :

$$\text{Ln} \frac{C_{\infty} - C_0}{C_{\infty} - C} = \text{Ln} \frac{C'_{\infty} - C'_0}{C'_{\infty} - C'} = \beta\tau + \text{Ln} \alpha \quad (\text{X.23})$$

Les valeurs de α et β peuvent être déterminées expérimentalement à partir de l'équation (X.16) en suivant l'évolution de C ou C' en fonction du temps ; il suffit de déterminer au préalable C_{∞} en prolongeant une diffusion pendant un temps suffisant.

1.4. Diffusion dans une plaque plane en régime transitoire [48, 152]

Soit une plaque d'épaisseur $2L$, le transfert du soluté ne se fait qu'à travers les faces de la plaque. La diffusion est unidirectionnelle selon l'axe des abscisses et le coefficient de diffusion est supposé constant. Les solutions des équations de diffusion sont obtenues soit par la méthode de séparation des variables soit par la transformée de Laplace. Selon la distribution des concentrations plusieurs cas peuvent se présenter. Nous donnons, dans ce chapitre, les relations relatives aux conditions de notre étude.

Les conditions initiale et aux limites sont :

- $t = 0 \quad \forall x \quad C = C_0$
- $t > 0 \quad x = \pm L \quad C = C_i = 0$ (concentration à l'interface supposée constante)
- $t > 0 \quad x = 0 \quad (\partial C / \partial x) = 0$ (symétrie du système).

La solution analytique $C(x,t)$ de l'équation de diffusion donnée par Crank est :

$$\frac{C(x,t) - C_0}{C_i - C_0} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \cos \frac{(2n+1)\pi x}{L} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} Dt\right) \quad (X.24)$$

La quantité de matière M_t ayant diffusé à travers la plaque plane au temps t est :

$$M^* = \frac{M_\infty - M_t}{M_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} Dt\right) \quad (X.25)$$

où :

M_∞ : est la quantité de matière ayant diffusé à un temps infini.

La concentration $C(x,t)$ peut également être exprimée par l'expression suivante :

$$\frac{C(x,t) - C_0}{C_i - C_0} = \sum_{n=0}^{n=\infty} (-1)^n \operatorname{erfc}\left(\frac{(2n+1)L - 2x}{4\sqrt{Dt}}\right) + \sum_{n=0}^{n=\infty} (-1)^n \operatorname{erfc}\left(\frac{(2n+1)L + 2x}{4\sqrt{Dt}}\right) \quad (X.26)$$

La quantité de substance diffusante M_t au temps t est alors donnée par :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{L} (Dt)^{\frac{1}{2}} \left(\pi^{-\frac{1}{2}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \operatorname{ierfc} \frac{nL}{2(Dt)^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (X.27)$$

• Pour les temps courts, c'est à dire pour de faibles valeurs de M_t/M_∞ , l'équation (X.27) se réduit à :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{L} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (X.28)$$

L'erreur relative obtenue par le calcul de M_t/M_∞ à partir de l'équation (X.28) au lieu de l'équation (X.25) ne dépasse pas 1% quand $M_t/M_\infty \leq 0,63$ et 1/1000 quand $M_t/M_\infty \leq 0,5$.

• Pour les temps longs, lorsque M_t/M_∞ est assez grand, l'équation (X.25) se réduit au premier terme avec $n = 0$:

$$M^* = \frac{M_\infty - M_t}{M_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2}{L^2} Dt\right) \quad (X.29)$$

L'erreur relative en calculant M_t/M_∞ à partir de l'équation (X.29) au lieu de l'équation (X.25) ne dépasse pas 1/1000 pour des valeurs de $M_t/M_\infty \geq 0,55$.

II. MODELISATION DE LA CINETIQUE D'EXTRACTION PAR ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU

L'une des opérations fondamentales du génie chimique est la modélisation des procédés sous forme de modèles mathématiques pouvant décrire d'une manière plus ou moins approchée le comportement du système étudié.

L'entraînement à la vapeur d'eau est une opération unitaire faisant intervenir des processus complexes de transfert de matière et de chaleur. Les phénomènes régissant ce procédé sont à nos jours peu connus. En effet, une étude bibliographique a montré que très peu de travaux ont été effectués [3, 85]. Afin de valoriser nos résultats, nous avons essayé d'expliquer les différents phénomènes régissant ce procédé et proposé un modèle représentant le comportement du système.

L'entraînement à la vapeur d'eau d'une huile essentielle peut être assimilé à une extraction solide-fluide. Le transfert de matière se fait en deux étapes : de l'intérieur du solide vers l'interface, puis de l'interface vers le milieu extérieur dans le film entourant la particule solide.

Ce transfert de matière peut être décrit par une courbe illustrant l'évolution de la quantité d'huile $M(t)$ contenue dans la plante au cours du temps. La dérivée de la quantité d'huile par rapport au temps, $dM(t)/dt$, représente la vitesse d'extraction [105].

La courbe d'extraction est généralement caractérisée par trois périodes successives pendant lesquelles la teneur en huile évolue selon la figure 75.

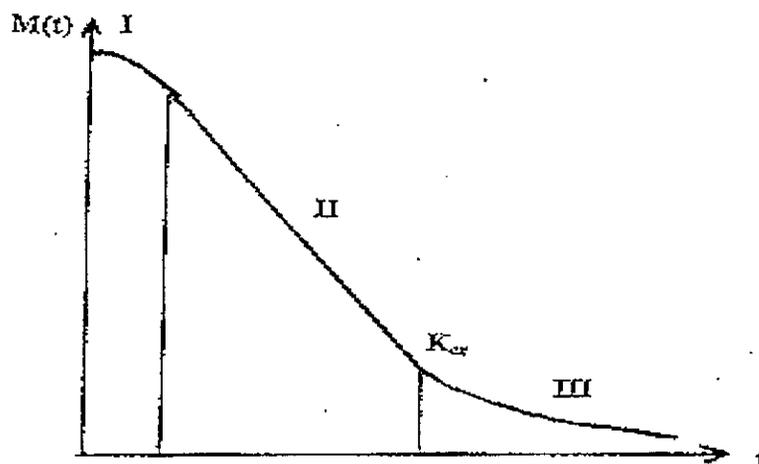


Figure 75 : Courbe d'extraction

- La première période : elle correspond à la mise en température du produit traité.

- La seconde période : au cours de cette période, l'huile se trouvant à la surface du solide passe de la couche superficielle à la phase gazeuse par évaporation indépendamment du mécanisme par lequel elle atteint cette surface. C'est une phase à vitesse constante caractérisée par une diminution linéaire de la teneur en huile dans le solide. Le processus est un simple cas de transfert de matière et de chaleur. La vitesse d'extraction est constante et maximale et ne dépend que des conditions extérieures. Le point K_{cr} , appelé point critique, correspond à la transition entre la seconde et la troisième période.
- La troisième période : durant cette période, la vitesse d'extraction dépend de la teneur en huile du produit, elle diminue en fonction du temps ; c'est la phase à vitesse décroissante. L'extraction dépend de la diffusion de l'huile dans le solide pour atteindre la surface et être vaporisée. La vitesse de diffusion de l'huile essentielle dans le solide est plus faible que la vitesse de vaporisation de l'huile en surface. Par conséquent, il y a une diminution graduelle de la vitesse d'extraction en même temps que le plan d'extraction s'éloigne de la surface extérieure.

Le mouvement de l'huile dans le solide peut être :

- un mouvement de liquide dû à des forces capillaires ou des forces superficielles ;
- un mouvement de la vapeur, dans les pores remplis de gaz, causé par des différences de tensions partielles des vapeurs ;
- une diffusion du liquide due à une différence de concentration. Dans ce cas, le mouvement de l'huile dans le solide peut être décrit par la loi de diffusion de Fick. L'idée retenue est celle d'un front d'extraction s'enfonçant progressivement dans le produit et au niveau duquel les conditions de saturation subsistent. Le ralentissement de la vitesse d'extraction peut être, en grande partie, expliqué par la distance croissante entre le front d'extraction et la surface du produit et ceci par comparaison au phénomène de séchage.

II.1. Etude de la cinétique d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau

Pour étudier la cinétique d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle de romarin dans le végétal, 50 g de plante ayant un taux d'humidité H égal à 20%, ont été soumis à un entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle laboratoire pendant deux heures. Le débit du distillat a été fixé à 4,5 ml/mn et l'huile essentielle a été récupérée à des intervalles de temps réguliers. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau XXXXIX.

Tableau XXXXIX : Résultats de la cinétique d'extraction de l'huile essentielle de romarin par entraînement à la vapeur d'eau ($H = 20\%$)

Temps (mn)	$M_{HE(t)}$ (g)	$M_{HE(s)}$ (g)	$M(t) \cdot 10^3$ (g HE/g ms)
0	0	0,480	12,00
5	0,312	0,168	4,19
10	0,104	0,064	1,59
15	0,024	0,040	0,99
20	0,012	0,028	0,69
25	0,004	0,024	0,59
30	0,004	0,020	0,49
45	0,008	0,012	0,29
60	0,004	0,008	0,19
90	0,004	0,004	0,09
120	0,004	0,000	0,00

La représentation graphique de ces résultats, figure 76, montre que l'évolution de la quantité d'huile dans le végétal suit les différentes étapes signalées par Mafart [104]. En effet, la courbe obtenue peut être divisée en deux parties distinctes :

- une première partie linéaire au cours de laquelle la quantité d'huile dans la plante diminue rapidement ;
- une seconde où la diminution de la quantité d'huile est plus lente. L'étape relative à la mise en température de l'échantillon n'est pas visible dans notre cas.

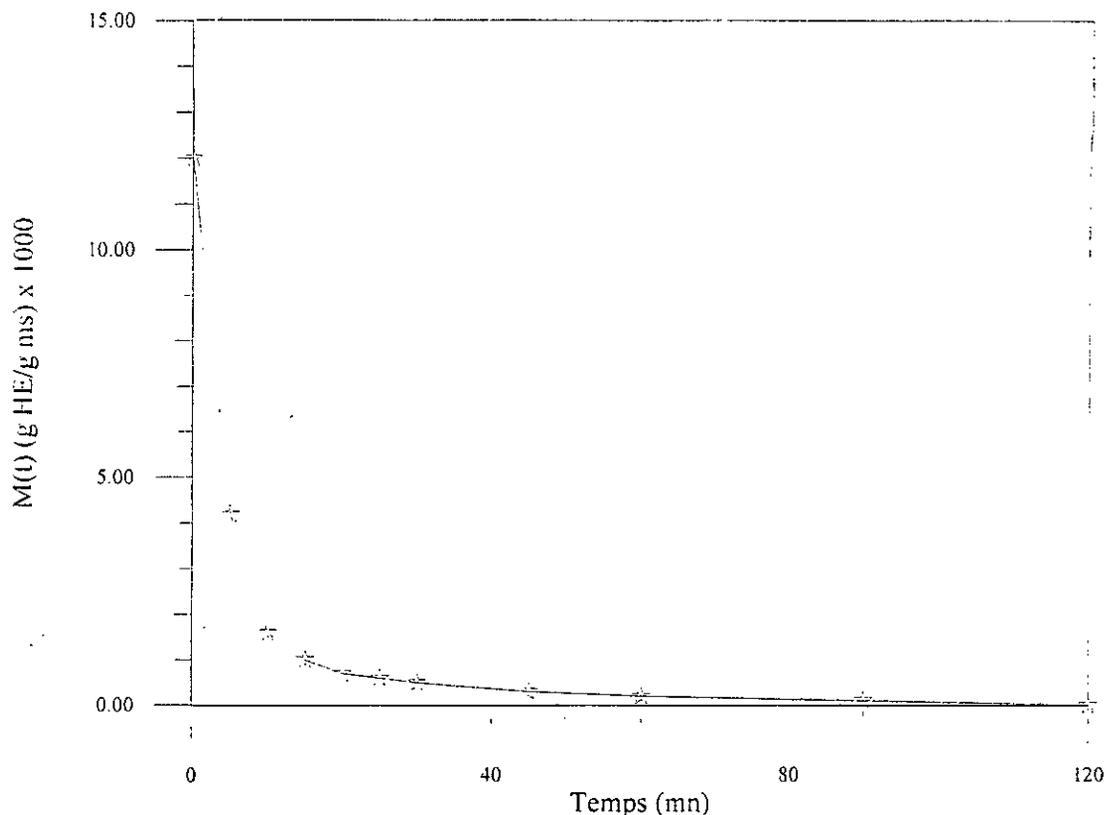


Figure 76 : Evolution de la quantité d'huile essentielle dans le végétal au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau

En représentant l'évolution de la vitesse d'extraction au cours du temps, figure 77, nous remarquons la présence de deux périodes :

- une première période où la vitesse est maximale et constante. Celle-ci correspondrait à l'extraction de l'huile superficielle, la récupération de l'huile se faisant par simple évaporation.
- une seconde période où la vitesse diminue graduellement. Dans ce cas, l'extraction de l'huile serait due à des phénomènes de diffusion.

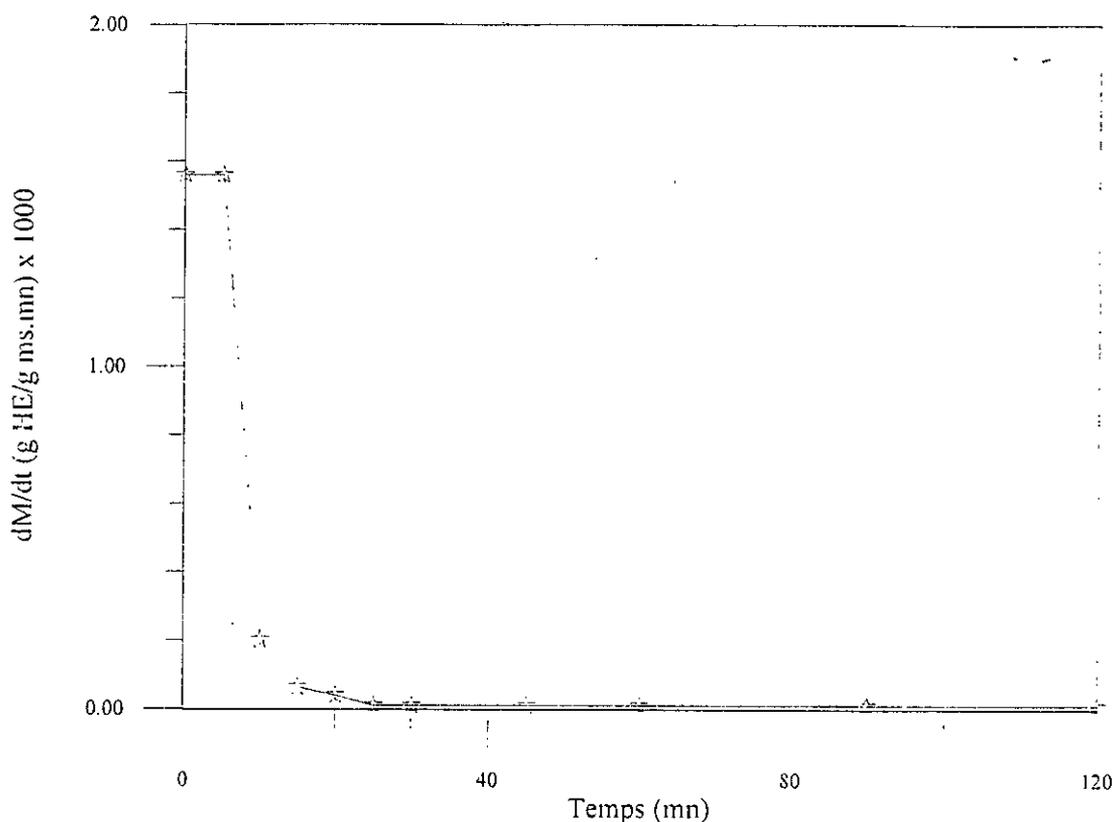


Figure 77 : Evolution de la vitesse d'extraction de l'huile essentielle de romarin par entraînement à la vapeur d'eau

Le point critique de transition K_{cr} entre les deux périodes à vitesse constante et à vitesse décroissante, défini par ses coordonnées, est tel que :

$$K_{cr} [M_{cr} = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ g HE/g ms} ; t_{cr} = 5,25 \text{ mn}]$$

II.2. Présentation du modèle mathématique

Pour expliquer le processus de transfert de matière, nous proposons un modèle mathématique pouvant décrire l'évolution de la quantité d'huile dans le solide au cours du temps. Pour cela, plusieurs hypothèses ont été émises :

- les particules solides, dans ce cas les feuilles de romarin, sont assimilées à des plaques planes d'épaisseur $2L$;
- du fait que les propriétés moyennes de l'huile essentielle varient peu, et bien que celle-ci soit constituée d'un mélange de constituants, elle sera considérée comme un soluté unique ayant des propriétés diffusionnelles moyennes ;
- la répartition du soluté (l'huile) dans le solide est supposée homogène ;
- la concentration du soluté dans le solide ne dépend que de la variable spatiale et du temps ;
- l'extraction de l'huile essentielle est caractérisée par deux périodes : une première à vitesse constante et une seconde à vitesse décroissante ;
- le transfert de matière par transport est négligeable ;

- à l'interface, l'équilibre thermodynamique est quasi-instantané.
- le solide poreux est considéré comme un milieu pseudo-homogène avec un coefficient de diffusion apparent constant D_{ja} faisant intervenir la porosité ε du solide et la tortuosité τ_p des faisceaux de pores tel que :

$$D_{ja} = \frac{\varepsilon}{\tau_p} D_{jm} \quad (X.30)$$

où :

D_{ja} , est le coefficient de diffusion apparent du constituant j (m^2/s) ;

D_{jm} , le coefficient de diffusion du constituant j dans le milieu (m^2/s).

Les essais expérimentaux nous permettent d'atteindre les valeurs de D_{ja} (noté D dans les équations du paragraphe I.4) vu la difficulté d'accéder aux valeurs de ε et de τ_p .

II.2.1. Extraction à vitesse constante

En plus des hypothèses précédentes, la température est supposée constante. Par ailleurs, le processus d'extraction est contrôlé par l'évaporation de l'huile essentielle située à la surface de la plante. En supposant que le transfert de chaleur dû aux parois est négligeable, l'équation du bilan de chaleur est donnée par :

$$\begin{array}{ccc} \text{chaleur cédée} & = & \text{chaleur transférée} \\ \text{par la vapeur d'eau entrante} & & \text{au solide pour vaporiser l'huile} \end{array}$$

Pendant un temps dt , nous avons :

$$\Omega \rho_v c_{pv} U_0 (T_{vi} - T_e) dt = -\Omega \rho_s L_m (1 - \varepsilon_m) t dM \quad (X.31)$$

où :

Ω , est la section du lit (m^2) ;

c_{pv} , la capacité calorifique à pression constante de la vapeur d'eau ($cal/^\circ C.g$) ;

U_0 , la vitesse superficielle de la vapeur d'eau (m/s) ;

ρ_v , la masse volumique de la vapeur d'eau (g/cm^3) ;

ρ_s , la masse volumique du solide (g/cm^3) ;

T_{vi} , la température de la vapeur d'eau à l'entrée du lit ($^\circ C$) ;

T_e , la température du lit ($^\circ C$) ;

L_m , la hauteur du lit (m) ;

ε_m , la porosité du lit ;

t , la chaleur latente de vaporisation de l'huile essentielle (cal/g).

Après intégration de l'équation (X.31), nous obtenons :

$$M_0 - M(t) = \frac{\rho_v}{\rho_s} c_{pv} \frac{(T_{vi} - T_e)}{t} \frac{U_0}{(1 - \varepsilon_m) L_m} t \quad (X.32)$$

Ne disposant pas de la valeur de la chaleur latente de vaporisation de l'huile essentielle et n'ayant pu la déterminer expérimentalement, nous ne pouvons proposer un modèle pouvant décrire cette étape du processus d'entraînement à la vapeur d'eau.

II.2.2. Extraction à vitesse décroissante

Cette étape étant caractérisée par une diminution en fonction du temps de la vitesse d'extraction à l'intérieur du solide, le transfert de matière se fait en régime transitoire et l'équation (X.13) donnant la seconde loi de Fick en coordonnées rectangulaires peut être appliquée avec une assez bonne précision. La solution analytique de cette équation est donnée par les relations (X.24) et (X.26).

Dans ce cas, les conditions initiale et aux limites sont :

- $t = 0 \quad \forall x \quad C = C_{cr}$
- $\forall t > 0 \quad x = \pm L \quad C = C_i = 0$ (concentration à l'interface supposée constante)
- $\forall t > 0 \quad x = 0 \quad (\partial C / \partial x) = 0$ (symétrie du système).

a. Détermination du coefficient de diffusion de l'huile essentielle

Avant de déterminer le coefficient de diffusion de l'huile essentielle D_{HE} , il faut vérifier si le mécanisme de transfert de l'huile essentielle dans le végétal se fait par capillarité ou par diffusion. Pour cela, nous devons calculer les deux constantes K et K' suivantes :

$$K = \left(\frac{dM}{dt} \right)_{cr} \tag{X.33}$$

$$K' = \frac{d}{dt} (\text{Ln} M^*) \tag{X.34}$$

où :

K , est la pente de la courbe $M(t) = f(t)$, (figure 76), au point critique ;

K' , la pente de la courbe donnant les variations de $\text{Ln} M^*$ en fonction du temps (figure 78).

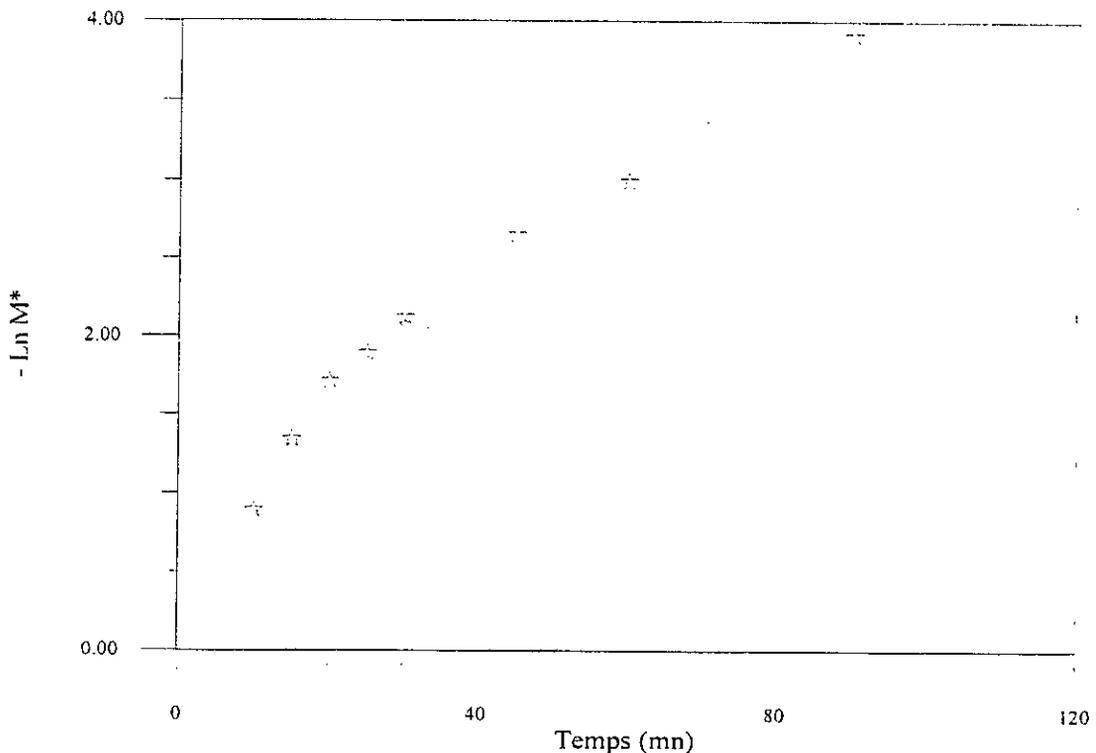


Figure 78: Variation de $\text{Ln} M^*$ en fonction du temps

Si ces deux constantes sont égales, nous pouvons conclure que le mouvement de l'huile dans la plante se fait par capillarité. Si par contre elles sont différentes, le phénomène qui régit le transfert de l'huile est la diffusion.

Dans le cas de cette étude, les valeurs de K et K' sont :

$$K = -0,0015 \pm 0,0002 \text{ mn}^{-1}; \quad K' = 0,0326 \pm 0,0018 \text{ mn}^{-1}$$

Nous remarquons que ces valeurs sont différentes ; nous pouvons donc conclure que durant la période à vitesse décroissante, le transfert de l'huile essentielle de romarin extraite par entraînement à la vapeur d'eau est régi par des phénomènes de diffusion.

Les valeurs du rapport $\frac{M_t}{M_\infty}$ étant supérieures à 0,55, l'équation (X.29) relative aux temps longs peut donc être appliquée. Après sa linéarisation, nous obtenons :

$$\ln M^* = -K't \quad (\text{X.35})$$

avec :

$$K' = -\frac{\pi^2 D}{L^2} \quad (\text{X.36})$$

Le coefficient de diffusion de l'huile essentielle est déterminé à partir de l'équation (X.36).

La valeur de l'épaisseur L a été évaluée à partir des prises de photos des coupes transversales de feuilles observées au microscope électronique à balayage.

$$L = (0,3150 \pm 0,0007) \text{ mm}$$

En remplaçant K' et L par leurs valeurs dans l'équation (X.36), nous obtenons :

$$D_{HE} = (5,44 \pm 0,32) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Afin de justifier l'hypothèse D_j indépendant de la concentration, nous avons réalisé des essais dans les mêmes conditions opératoires que précédemment mais en utilisant une plante dont le taux d'humidité est respectivement égal à 11% et 12%.

Les coordonnées du point critique, les valeurs des constantes K et K' ainsi que celles du coefficient de diffusion de l'huile pour les trois essais sont récapitulés dans le tableau L.

Nous pouvons conclure que le coefficient de diffusion ne dépend pas de la concentration vu le faible écart absolu sur ses valeurs. L'hypothèse émise est donc justifiée.

Tableau L : Paramètres de la cinétique d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle laboratoire

Essai	Q_v (ml/mn)	H (%)	$M_{cr} \cdot 10^3$ (g HE/g ms)	t_{cr} (mn)	$K \cdot 10^3$ (mn ⁻¹)	K' (mn ⁻¹)	$D_{HE} \cdot 10^8$ (cm ² /s)
1	4,5	20	3,80	5,25	-1,561	0,0326 ± 0,0018	5,44 ± 0,32
2	5,4	11	1,16	5,00	-0,418	0,0372 ± 0,0040	6,20 ± 0,69
3	4,8	12	2,95	3,50	-1,005	0,0301 ± 0,0055	5,02 ± 0,93

L'huile essentielle ayant été extraite à l'échelle semi-pilote, nous avons déterminé la diffusivité de l'huile essentielle pour certains de ces essais. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau LI.

Tableau LI : Paramètres de la cinétique d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau

à l'échelle semi-pilote

Essai	Q_v (ml/mn)	H (%)	$M_{cr} \cdot 10^3$ (g HE/g ms)	t_{cr} (mn)	$K \cdot 10^3$ (mn ⁻¹)	K' (mn ⁻¹)	$D_{HE} \cdot 10^8$ (cm ² /s)
1	17,3	12	2,10	11,0	-0,608	0,0595 ± 0,0076	9,93 ± 1,31
2	17,3	12	1,60	12,5	-0,576	0,0585 ± 0,0030	9,76 ± 0,54
3	17,6	24	3,35	10,0	-0,411	0,0484 ± 0,0037	8,08 ± 0,65

Nous remarquons d'une part que les valeurs du coefficient de diffusion sont supérieures à celles obtenues pour l'huile extraite à l'échelle laboratoire ; ceci pourrait être dû aux débits de distillat qui sont beaucoup plus importants. D'autre part, ces valeurs semblent ne pas être affectées par la variation du taux d'humidité de la plante, ce qui confirme encore une fois que le coefficient de diffusion de l'huile essentielle est indépendant de la concentration de celle-ci dans le végétal.

b. Détermination du coefficient de diffusion de deux constituants majoritaires de l'huile essentielle

En plus du coefficient de diffusion de l'huile essentielle, nous avons essayé de déterminer la diffusivité de deux de ses constituants majoritaires et qui sont le 1,8-cinéole et le camphre. Les résultats sont récapitulés dans le tableau LII.

Tableau LII : Paramètres de la cinétique d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau de deux constituants majoritaires de l'huile essentielle de romarin

Composé	$M_{cr} \cdot 10^2$ (g HE/g ms)	t_{cr} (mn)	$K \cdot 10^3$ (mn ⁻¹)	K' (mn ⁻¹)	$D \cdot 10^8$ (cm ² /s)
1,8-cinéole	0,65	3,0	-1,174	$0,1980 \pm 0,0397$	$33,06 \pm 6,77$
camphre	0,60	4,5	-0,222	$0,0220 \pm 0,0001$	$3,67 \pm 0,01$

III. MODELISATION DE LA CINETIQUE D'EXTRACTION PAR HYDRODISTILLATION

Comme l'entraînement à la vapeur d'eau, l'hydrodistillation de l'huile essentielle peut être assimilée à une extraction solide-fluide. Le transfert de matière de l'intérieur du végétal vers l'extérieur se fait sous l'action d'une différence de concentration. Une recherche bibliographique a montré que les phénomènes régissant ce procédé n'ont fait l'objet d'aucune étude. Aussi, nous nous sommes proposés d'entreprendre cette étude pour d'une part, essayer de mieux connaître ces phénomènes, et d'autre part, faire une comparaison avec les procédés d'extraction abordés.

III.1. Etude de la cinétique d'extraction par hydrodistillation

Pour étudier la cinétique d'extraction par hydrodistillation de l'huile essentielle de romarin dans le végétal, 50 g de plante ayant un taux d'humidité H égal à 20%. ont été soumis à une hydrodistillation à l'échelle laboratoire pendant deux heures. Le débit du distillat a été fixé à 4,5 ml/mn, l'huile essentielle a été récupérée à des intervalles de temps réguliers. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau LIII.

Tableau LIII : Résultats de la cinétique d'extraction de l'huile essentielle de romarin par hydrodistillation

Temps (mn)	$M_{HE(t)}$ (g)	$M_{HE(S)}$ (g)	$M(t) \cdot 10^2$ (g HE/g ms)
0	0	0,176	4,39
5	0,048	0,128	3,19
10	0,036	0,092	2,29
15	0,032	0,060	1,49
20	0,016	0,044	1,09
25	0,008	0,036	0,89
30	0,016	0,020	0,49
45	0,008	0,012	0,29
60	0,004	0,008	0,19
90	0,004	0,004	0,09
120	0,004	0,000	0,00

La représentation graphique de ces résultats, figure 79, montre une diminution progressive de la quantité d'huile essentielle dans la plante. Le solide étant trempé dans l'eau, la période à vitesse constante, observée pour l'entraînement à la vapeur d'eau, n'apparaît plus dans ce cas. L'extraction se fait donc en une seule étape à vitesse décroissante.

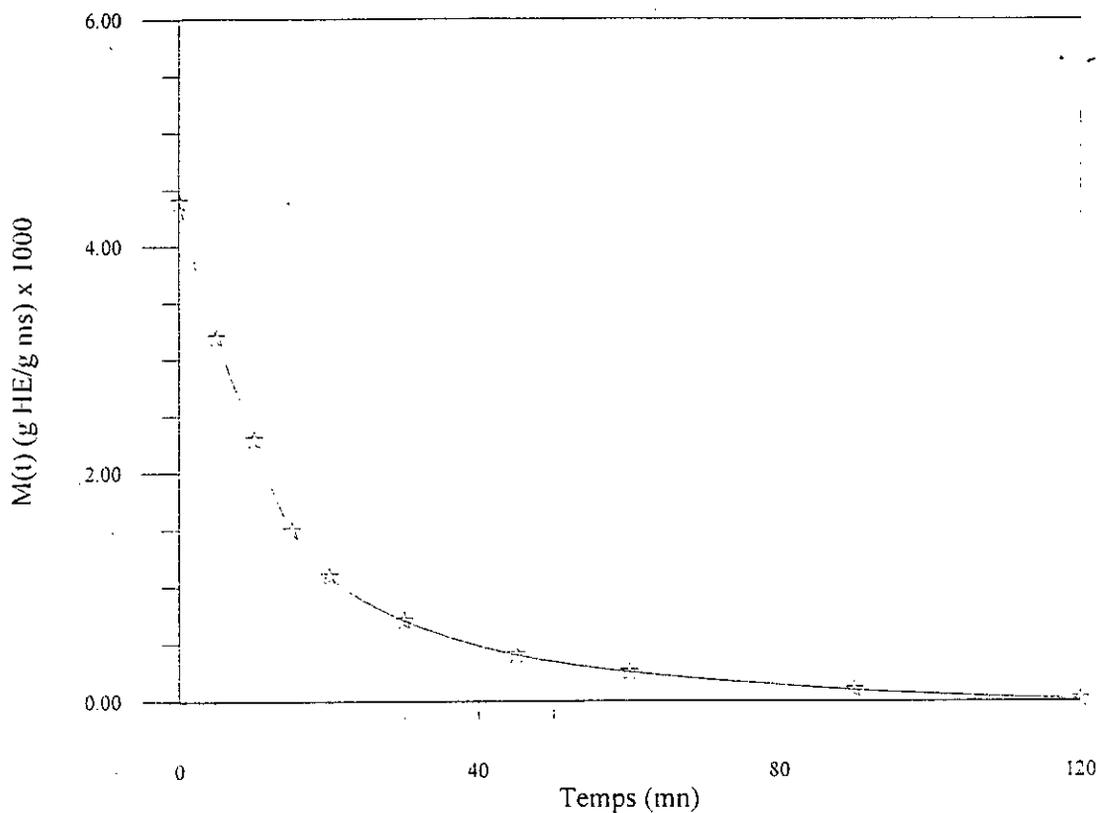


Figure 79 : Evolution de la quantité d'huile essentielle dans le végétal au cours de l'hydrodistillation

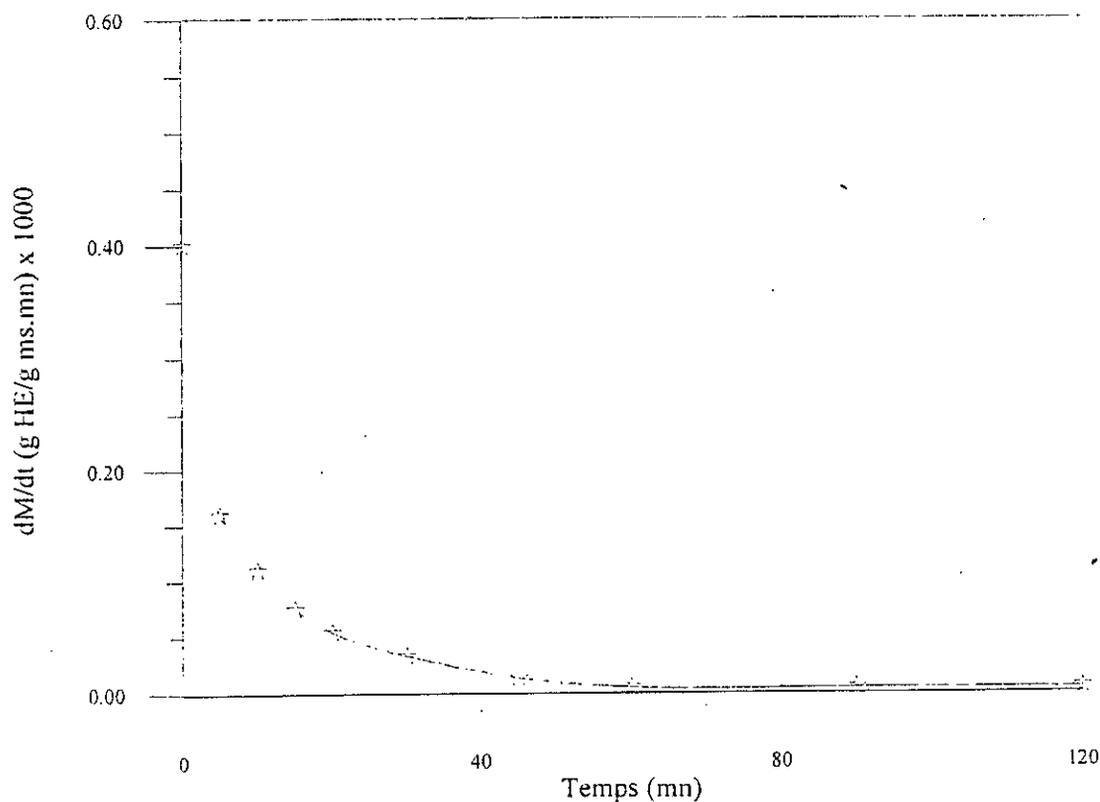


Figure 80 : Evolution de la vitesse d'extraction de l'huile essentielle de romarin par hydrodistillation

Par ailleurs, en examinant la courbe qui illustre les variations de la vitesse d'extraction en fonction du temps (figure 80), nous remarquons une diminution graduelle de celle-ci.

III.2. Présentation du modèle mathématique

Pour décrire l'évolution de la quantité d'huile dans le solide au cours du temps et expliquer les phénomènes de transfert de matière ayant lieu au cours de l'hydrodistillation, nous proposons un modèle mathématique basé sur les mêmes hypothèses que celles émises pour l'entraînement à la vapeur d'eau. La seule différence est que le processus se fait en une seule étape à vitesse décroissante.

Le transfert de matière se fait en régime transitoire ; nous pouvons donc appliquer l'équation (X.13) donnant la seconde loi de Fick en coordonnées rectangulaires. La solution analytique de cette équation est donnée par les relations (X.24) et (X.26).

Dans ce cas, les conditions initiale et aux limites sont :

- $t = 0 \quad \forall x \quad C = C_0$
- $\forall t > 0 \quad x = \pm L \quad C = C_i = 0$ (concentration à l'interface supposée constante)
- $\forall t > 0 \quad x = 0 \quad (\partial C / \partial x) = 0$ (symétrie du système).

a. Détermination du coefficient de diffusion de l'huile essentielle

Pour déterminer le coefficient de diffusion de l'huile essentielle D_{HE} , nous avons traité les valeurs expérimentales de l'étude cinétique.

Pour les valeurs du rapport $\frac{M_t}{M_\infty}$ inférieures à 0,5 ; l'équation (X.28) correspondant à la solution analytique de l'équation de diffusion (X.13) pour des temps courts peut être utilisée. Cependant, nous n'avons pu l'appliquer car le nombre de points expérimentaux est insuffisant.

Pour les valeurs du rapport $\frac{M_t}{M_\infty}$ supérieures à 0,55, nous pouvons appliquer l'équation (X.29) correspondant à la solution analytique de l'équation de diffusion (X.13) pour des temps longs.

Le coefficient de diffusion de l'huile essentielle est déterminé à partir de l'équation (X.36) qui correspond à la pente de la courbe donnant les variations de $\ln M^*$ en fonction du temps (figure 81).

La valeur de la pente de la courbe donnant les Variations de $\ln M^*$ en fonction du temps est égale à :

$$K' = (0,0369 \pm 0,0010) \text{ mn}^{-1}$$

En remplaçant K' par sa valeur dans l'équation (X.36), le coefficient de diffusion est égal à :

$$D_{HE} = (6,16 \pm 0,19) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Nous remarquons que cette valeur est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour l'entraînement à la vapeur d'eau.

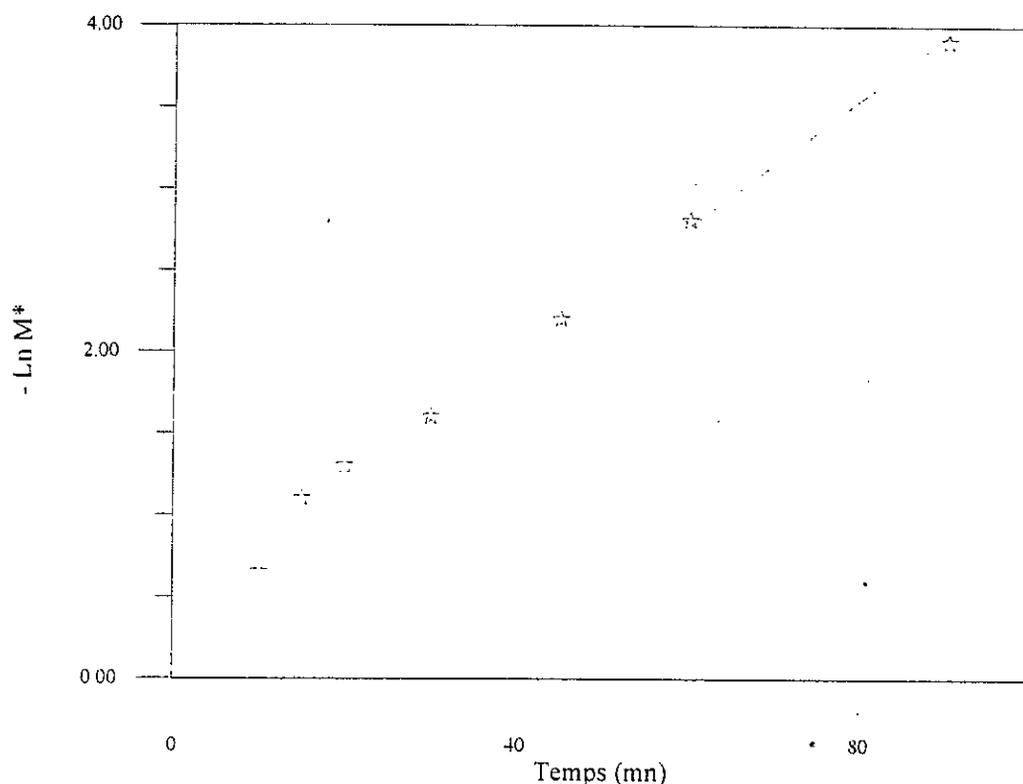


Figure 81 : Variation de $\text{Ln } M^*$ en fonction du temps

Remarque :

En raison du nombre insuffisant de points expérimentaux, il nous a été impossible de déterminer le coefficient de diffusion du 1,8-cinéole et du camphre comme cela a été possible lors de l'entraînement à la vapeur d'eau.

IV. MODELISATION DE LA CINETIQUE D'EXTRACTION PAR SOLVANTS

Bien que l'extraction par solvant des matières végétales est un procédé relativement ancien, les études relatives aux phénomènes le régissant sont rares et ce n'est que ces dernières années que des recherches ont été entreprises dans ce sens [2, 3, 86, 144]. Ainsi des modèles ont été proposés et les paramètres de transfert de matière ont été déterminés.

Par ailleurs, il semble que l'extraction par solvant fait intervenir plusieurs étapes. En effet, Vigon [156] le résume en quatre étapes :

- pénétration du solvant dans le tissu végétal ;
- dissolution du soluté dans le solvant ;
- transfert du soluté à travers les membranes cellulaires ;
- transfert du soluté de la surface du végétal vers la masse restante du solvant.

Angélédís [4] quant à lui, lors de l'étude de l'extraction des graines d'oléagineux, subdivise le processus d'extraction en trois phases :

- La première phase correspond à la dissolution de l'huile superficielle. Cette étape est rapide et est régie par les phénomènes de transfert de matière en phase liquide.
- La seconde phase est caractérisée par la diffusion du soluté à l'intérieur des pores. Lors de cette étape la vitesse d'entrée du solvant dans les pores est supérieure à la vitesse de diffusion du soluté. C'est donc cette dernière qui régit le processus d'extraction.
- La troisième phase décrit le transfert du soluté vers la masse restante du solvant. La cinétique de cette étape est imposée par la vitesse d'écoulement du solvant à travers les espaces vides des pores capillaires et non pas par la vitesse de diffusion du soluté.

Des recherches menées ces dernières années par Spiro et Coll. sur l'extraction de la concrète de romarin [144] ont permis à ces auteurs de constater que la cinétique d'extraction suit une loi du premier ordre et que la valeur de la constante de vitesse dépend de la nature du solvant utilisé. De plus, selon le solvant utilisé, l'extraction du 1,8-cinéole et de cinq autres constituants de l'huile essentielle se fait en une ou en deux étapes.

Ayant entrepris d'étudier l'extraction de la concrète de romarin ainsi que l'influence de différents paramètres, nous nous sommes proposé d'exploiter ces résultats pour essayer d'expliquer le ou les phénomènes qui interviennent dans ce procédé.

IV.1. Etude de la cinétique d'extraction par solvants organiques volatils

Pour déterminer les différentes étapes de l'extraction par solvant de la concrète de romarin, 50 grammes de plante, ayant un taux d'humidité égal à 7%, ont été soumis à une extraction pendant 26 heures. Le débit de solvant a été fixé à 400 ml/h, et l'extrait a été récupéré à des intervalles de temps réguliers. La cinétique a été suivie pour trois solvants. Les résultats obtenus sont représentés par la figure 82 et regroupés dans le tableau LIV.

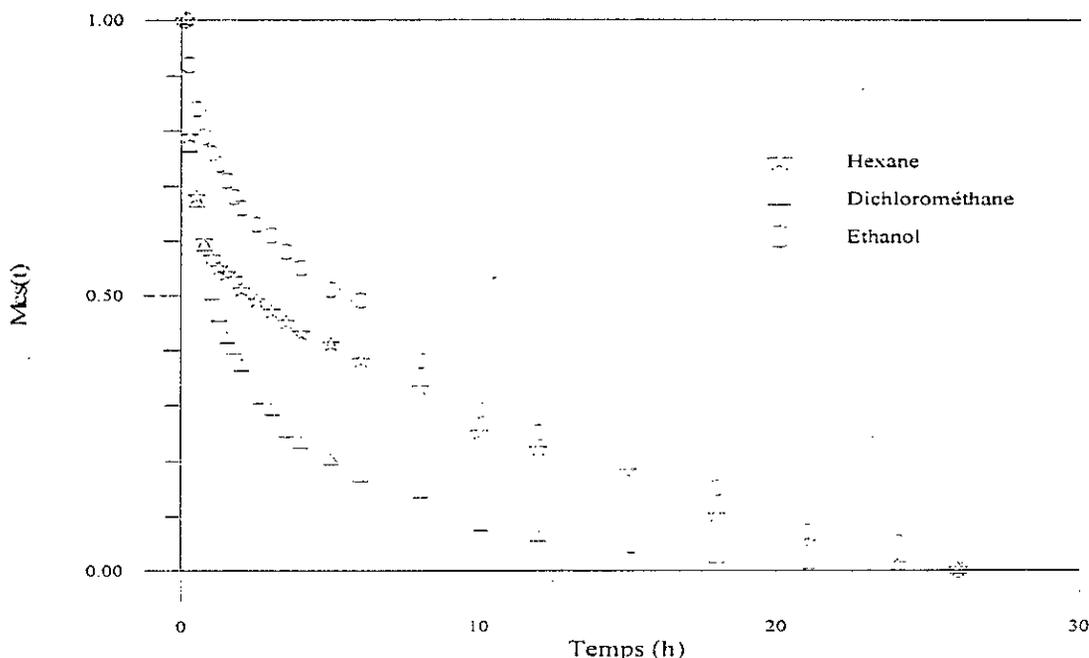


Figure 82 : Evolution en fonction du temps de la masse de concrète dans le solide

Tableau LIV : Résultats de la cinétique d'extraction de la concrète de romarin

Temps (h)	Hexane		Dichlorométhane		Ethanol	
	$M_{cl} \cdot 10^2$ (g _c / g ms)	M_{cs}	$M_{cl} \cdot 10^2$ (g _c / g ms)	M_{cs}	$M_{cl} \cdot 10^2$ (g _c / g ms)	M_{cs}
0,00	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00
0,25	1,07	0,79	4,98	0,77	1,54	0,92
0,50	1,68	0,68	7,21	0,67	3,13	0,84
0,75	2,09	0,60	8,76	0,59	4,18	0,79
1,00	2,26	0,57	10,83	0,50	4,73	0,76
1,25	2,35	0,55	11,74	0,46	5,13	0,74
1,50	2,43	0,54	12,50	0,42	5,69	0,71
1,75	2,48	0,53	13,08	0,40	6,32	0,68
2,00	2,54	0,51	13,74	0,37	6,74	0,66
2,50	2,68	0,49	14,89	0,31	7,21	0,63
3,00	2,80	0,47	15,49	0,29	7,77	0,61
3,50	2,89	0,45	16,22	0,25	8,29	0,58
4,00	2,99	0,43	16,80	0,23	8,88	0,55
5,00	3,11	0,41	17,42	0,20	9,59	0,51
6,00	3,25	0,38	17,93	0,17	10,09	0,49
8,00	3,53	0,33	18,72	0,14	12,23	0,38
10,00	3,95	0,25	19,93	0,08	14,06	0,29
12,00	4,11	0,22	20,41	0,06	14,80	0,25
15,00	4,33	0,18	20,84	0,04	15,39	0,22
18,00	4,76	0,10	21,28	0,02	16,85	0,15
21,00	5,02	0,05	21,57	0,01	18,49	0,07
24,00	5,22	0,01	21,73	0,006	18,92	0,05
26,00	5,29	0,00	21,86	0,00	19,96	0,00

L'examen de la figure 82 montre une diminution linéaire de la quantité de concrète dans le solide durant le premier quart d'heure du processus. Par la suite et jusqu'à la fin de l'extraction, l'évolution de la masse de concrète suit une loi exponentielle et ceci quelque soit le solvant utilisé. Pour confirmer la présence de ces deux étapes, nous avons représenté les variations de la vitesse d'extraction en fonction du temps, figure 83.

La figure 83 met bien en évidence la présence de deux étapes : une première à vitesse constante qui dure les quinze premières minutes de l'extraction, suivie d'une seconde à vitesse décroissante qui va jusqu'à la fin du procédé. La première étape correspondrait probablement à l'extraction de la concrète située à la surface de la plante et serait régie par de simples phénomènes de transfert de matière en phase liquide. Durant l'étape suivante, c'est la concrète emmagasinée dans les sites endogènes qui est récupérée. Dans ce cas, le transfert de l'extrait de l'intérieur du solide vers le solvant se ferait par diffusion.

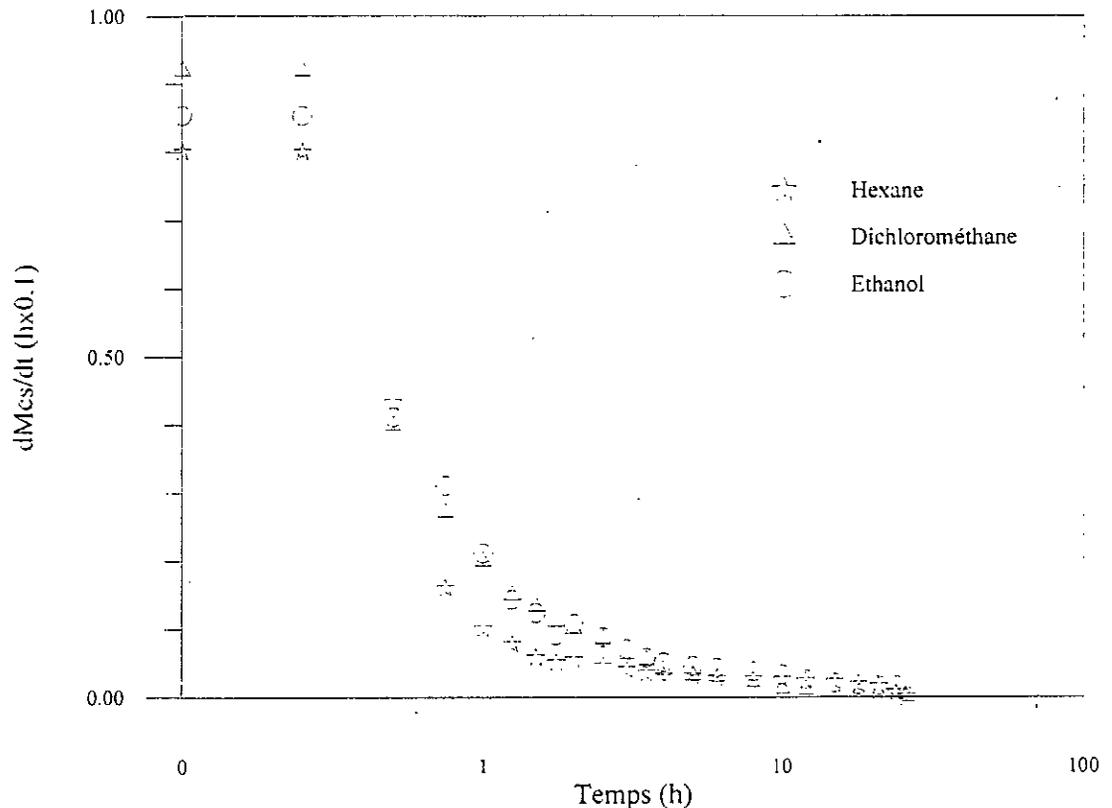


Figure 83 : Evolution de la vitesse d'extraction en fonction du temps

D'autre part, pour essayer de comparer l'efficacité des trois solvants utilisés, nous avons calculé le temps nécessaire à l'extraction d'une même quantité d'extrait. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau LV.

Tableau LV : Temps nécessaire pour la récupération d'une même quantité de concrète

Solvant	Temps (heures)
Hexane	12,25
Dichlorométhane	5,22
Ethanol	13,52

Ces valeurs montrent que le solvant le plus efficace est le dichlorométhane. Ce qui est en accord avec les résultats obtenus précédemment.

IV.2. Présentation du modèle mathématique

Le modèle proposé correspond à l'étape à vitesse décroissante. Il est basé sur les mêmes hypothèses que celles émises pour l'entraînement à la vapeur d'eau et l'hydrodistillation. Le transfert de matière se faisant en régime transitoire, la seconde loi de Fick (équation (X.13)) ainsi que sa solution (équations (X.24) et (X.26)) peuvent être appliquées.

Les conditions initiale et aux limites sont :

- $t = 0 \quad \forall x \quad C = C_{cr}$
- $\forall t > 0 \quad x = \pm L \quad C = C_i = 0$ (concentration à l'interface supposée constante)
- $\forall t > 0 \quad x = 0 \quad (\partial C / \partial x) = 0$ (symétrie du système).

a. Détermination du coefficient de diffusion de la concrète D_c

Le traitement des résultats de l'étude cinétique a montré que le rapport $\frac{M_t}{M_\infty}$ prenait des valeurs inférieures à 0,5 puis des valeurs supérieures à 0,55. Par conséquent, deux coefficients de diffusion peuvent être déterminés. L'un correspondrait à l'équation de diffusion pour des temps courts (équation (X.28)), et l'autre à celle relative aux temps longs (équation (X.29)).

i. Pour les temps courts :

Le coefficient de diffusion est déterminé à partir de la pente de la courbe donnant les variations du rapport $\frac{M_t}{M_\infty}$ en fonction de la racine carrée du temps, figure 84.

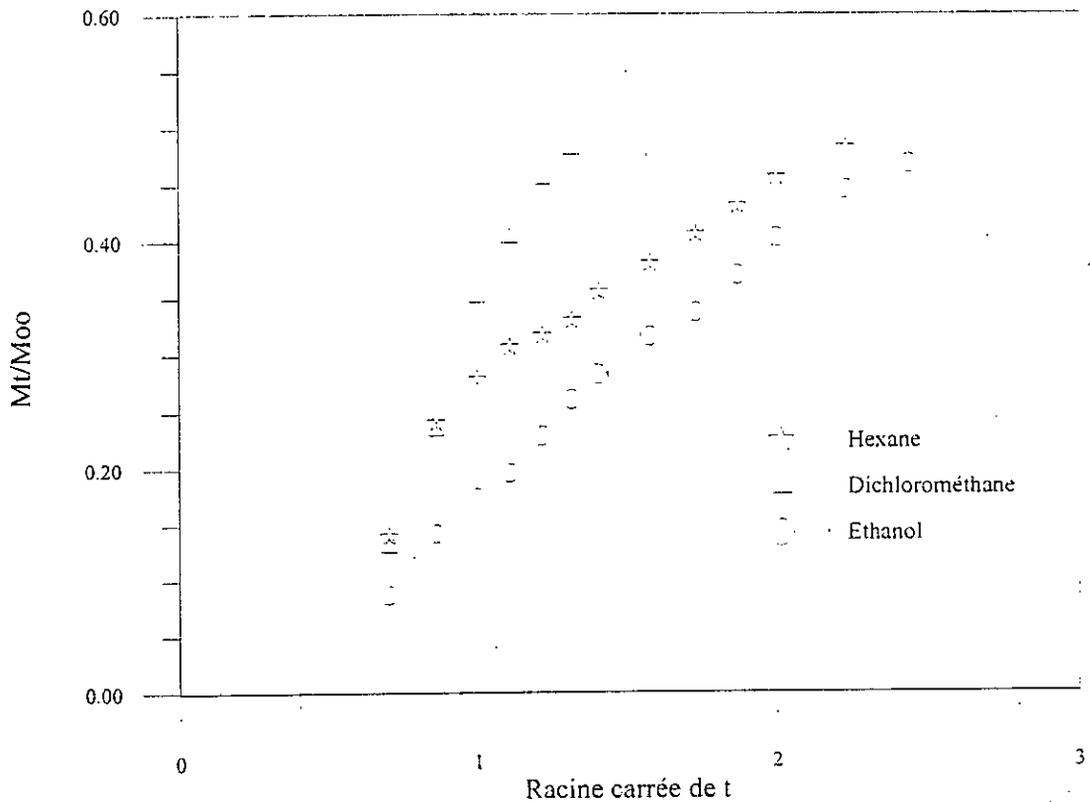


Figure 84 : Variation du rapport $\frac{M_t}{M_\infty}$ en fonction de la racine carrée du temps

ii. Pour les temps longs :

Dans ce cas, Le coefficient de diffusion est déterminé à partir de la pente de la courbe donnant les variations de $\ln M^*$ en fonction du temps, figure 85.

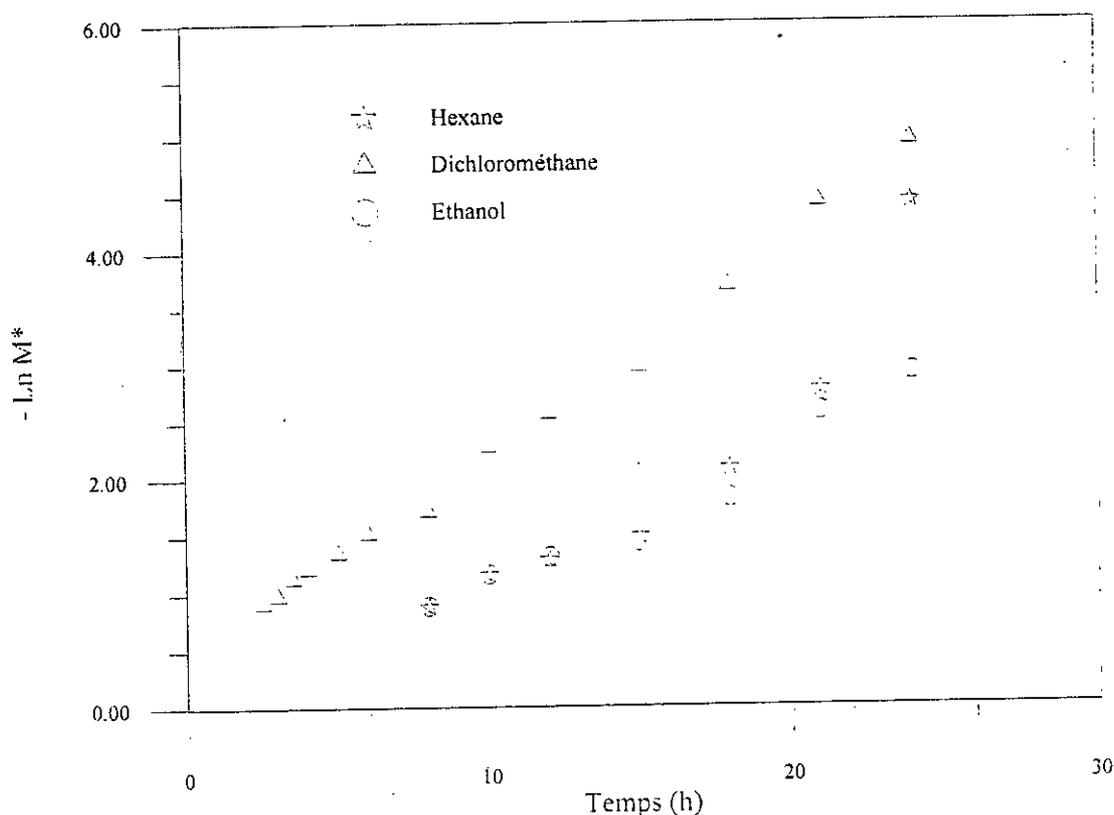


Figure 85 : Variation de Ln M* en fonction du temps

Les valeurs des différentes constantes ainsi que celles du coefficient de diffusion pour les deux périodes sont données dans le tableau LVI.

Tableau LVI : Paramètres de la cinétique d'extraction de la concrète de romarin

Solvant	Temps courts		Temps longs	
	$K'' (h^{-0.5})$	$D_c \cdot 10^8 (cm^2/s)$	$K' (h^{-1})$	$D_c \cdot 10^8 (cm^2/s)$
Hexane	$0,1986 \pm 0,0171$	$0,21 \pm 0,03$	$0,1967 \pm 0,0529$	$0,54 \pm 0,14$
Dichlorométhane	$0,5834 \pm 0,0450$	$1,84 \pm 0,29$	$0,1858 \pm 0,0097$	$0,51 \pm 0,03$
Ethanol	$0,2198 \pm 0,0124$	$0,26 \pm 0,03$	$0,1257 \pm 0,0151$	$0,35 \pm 0,04$

L'examen de ce tableau montre que pour les temps courts, les valeurs du coefficient de diffusion dans l'hexane et l'éthanol sont relativement faibles et du même ordre de grandeur. Par contre, celle obtenue pour le dichlorométhane est beaucoup plus importante. Ceci nous amène à conclure que la concrète de romarin diffuse mieux dans ce dernier solvant. Pour les temps longs, le comportement de la concrète est différent. En effet, la diffusivité de la concrète est pratiquement la même dans l'hexane et le dichlorométhane, mais plus faible dans l'éthanol. Par ailleurs, en comparant les coefficients de diffusion pour les temps courts et les temps longs, nous remarquons que pour l'hexane et l'éthanol ils sont plus importants au cours de la seconde période ; alors que pour le dichlorométhane, la diffusivité est plus importante durant la première étape. De plus, que ce soit pour les temps courts ou pour les temps longs,

sa valeur est supérieure à celles obtenues pour les deux autres solvants. Ce résultat est en accord avec ceux précédemment obtenus et confirme que le dichlorométhane est le solvant le plus efficace pour l'extraction de la concrète de romarin.

D'autre part, et dans le but de vérifier si le coefficient de diffusion est affecté par les variations de paramètres opératoires, les résultats de l'étude de l'influence de ces paramètres sur le rendement en concrète ont été traités. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau LVII.

Tableau LVII : Influence des conditions opératoires sur le coefficient de diffusion de la concrète de romarin

Paramètres	Coefficient de diffusion : $D_c \cdot 10^8 \text{ cm/s}^2$	
	Temps courts	Temps longs
Débit de solvant : Q_s (ml/mn)		
2,3	$3,24 \pm 0,65$	$2,42 \pm 0,04$
4,3	$1,87 \pm 0,06$	$2,52 \pm 0,04$
6,3	$1,42 \pm 0,16$	$1,46 \pm 0,04$
Température : T (°C)		
25	$4,87 \pm 0,16$	$1,30 \pm 0,02$
35	$3,24 \pm 0,65$	$2,42 \pm 0,04$
45	$9,34 \pm 2,08$	$2,15 \pm 0,09$

L'examen de ce tableau nous permet de tirer les conclusions suivantes :

- Une diminution du coefficient de diffusion est observée quand le débit de solvant augmente. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que pour des débits élevés, l'écoulement du solvant est rapide ; la concrète n'a donc pas le temps de diffuser. D'autre part, les valeurs de celui-ci sont du même ordre de grandeur pour les deux périodes.
- Le coefficient de diffusion augmente avec la température, et prend des valeurs plus importantes pour les temps courts.

CONCLUSION

L'objectif de ce chapitre est d'essayer d'expliquer les phénomènes qui interviennent lors des procédés d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau, hydrodistillation et par solvants organiques volatils.

L'étude cinétique a montré que l'entraînement à la vapeur d'eau et l'extraction par solvants organiques volatils se font en deux étapes, l'une à vitesse constante et l'autre à vitesse décroissante, alors que l'hydrodistillation ne se fait qu'en une seule étape à vitesse décroissante.

Un modèle mathématique a été proposé pour décrire l'évolution des extraits dans le solide pour les étapes à vitesse décroissante. Ce modèle a permis de déterminer le coefficient de diffusion des extraits de romarin.

Les étapes à vitesse constante n'ont pu être modélisées en raison de la non disponibilité de certaines données relatives aux extraits telles que la chaleur de vaporisation, le volume molaire...

Chapitre XI

Etude Comparative des Différents Procédés

XI ETUDE COMPARATIVE DES DIFFERENTS PROCEDES

Ayant étudié quatre procédés d'extraction, il est intéressant de comparer les résultats obtenus. Plusieurs aspects ont été considérés :

- les aspects quantitatif et qualitatif des extraits obtenus ;
- l'aspect relatif aux phénomènes mis en jeu ;
- l'aspect relatif à l'impact des différents procédés sur la structure de la matière végétale.

I. COMPARAISON DES EXTRAITS

Deux types d'extraits ont été récupérés : l'huile essentielle et la concrète. La composition chimique déterminée par CPG et par CG/SM de ces extraits est donnée dans le tableau LVIII.

L'examen de ce tableau nous permet de constater que :

- L'huile essentielle extraite par entraînement à la vapeur d'eau est plus riche que celle obtenue par hydrodistillation et par détente instantanée contrôlée. Le nombre de constituants identifiés est plus important en effet.
- La teneur en hydrocarbures monoterpéniques est beaucoup plus importante dans l'huile récupérée par entraînement à la vapeur d'eau. Le fait que ces composés soient en faibles proportions dans l'huile d'hydrodistillation pourrait être dû à des transformations chimiques favorisées par la présence de l'eau, probablement des réactions d'hydrolyse de ces constituants en α -terpinéol. En effet, la teneur de celui-ci est nettement plus importante dans l'huile d'hydrodistillation. Ces remarques sont également valables pour l'huile extraite par détente instantanée contrôlée. Cependant, dans le cas de ce nouveau procédé, il est possible qu'en plus des transformations chimiques, les faibles teneurs de ces composés soient dues à une mauvaise condensation. Des essais supplémentaires sont nécessaires pour vérifier cela.
- Les constituants majoritaires sont le 1,8-cinéole et le camphre, avec des proportions plus faibles en 1,8-cinéole dans l'huile d'hydrodistillation. Par contre, les teneurs des autres constituants sont du même ordre de grandeur pour les trois autres procédés.
- D'un point de vue quantitatif, l'entraînement à la vapeur d'eau donne de meilleurs rendements. Néanmoins, cette comparaison est incomplète dans la mesure où elle ne concerne que l'entraînement à la vapeur d'eau et l'hydrodistillation. Le rendement de l'extraction par détente instantanée contrôlée n'a pu être déterminé à ce stade de l'étude.

• Enfin, la composition chimique de la fraction volatile de la concrète de romarin se rapproche de celle de l'huile essentielle extraite par entraînement à la vapeur d'eau.

Tableau LVIII : Composition chimique des extraits de romarin obtenus par différents procédés d'extraction

Composés	Teneur relative (%)			
	(1)	(2)	(3)	(4)
α -thuyène	---	---	---	tr
α -pinène	5,2	0,4	0,9	13,4
camphène	3,0	0,3	0,4	5,1
β -pinène	5,7	0,3	0,4	6,1
sabinène	---	---	---	tr
octen-3-ol	---	---	0,2	---
myrcène	1,7	tr	0,2	---
β -phéllandrène	tr < 0,05	tr	---	---
p-cymène	2,2	tr	0,4	tr
1,8-cinéole	52,4	31,9	51,0	54,0
limonène	---	---	---	tr
γ -terpinène	0,5	tr	0,3	tr
hydrate de sabinène	0,3	0,4	---	tr
terpinolène	0,2	tr	---	---
linalol	1,1	3,9	1,5	tr
camphre	12,6	19,7	18,7	7,3
β -terpinéol	---	---	---	tr
bornéol	3,4	12,1	11,0	4,3
iso-bornéol	---	---	---	tr
terpinène-4-ol	0,7	4,0	1,9	tr
p-cymèn-8-ol	---	---	0,1	---
α -terpinéol	2,1	12,8	6,5	3,3
acétate de linalyle	---	---	0,1	---
acétate de bornyle	1,1	3,1	1,3	tr
thymol	tr	---	---	---
carvacrol	tr	---	---	---
eugénol	tr	---	tr	---
α -cubebène	---	---	tr	---

α -copaène	0,2	0,6	0,3	tr
β -caryophyllène	4,2	3,0	4,0	4,7
α -humulène	0,4	tr	0,3	tr
germacrène-D	0,3	tr	0,2	tr
α -muuroolène	0,2	tr	---	---
α -farnesène	0,1	tr	---	---
γ -cadinène	0,4	tr	0,1	---
calamenène	tr	tr	---	---
δ -cadinène	0,3	tr	0,3	---
calacorène	0,2	tr	---	tr
α -cadinène	tr	tr	---	---
oxyde de caryophyllène I	0,1	---	---	---
oxyde de caryophyllène II	0,1	tr	---	tr
humuladiénol	tr	---	---	---
oxyde d'humulène	tr	---	---	---
acide palmitique	0,1	tr	---	tr
acide miristique	tr	tr	---	---
	---	---	---	tr

Légende :

- (1) : entraînement à la vapeur d'eau
 (2) : hydrodistillation
 (3) : détente instantanée contrôlée
 (4) : extraction par solvant

II. COMPARAISON DES PHENOMENES MIS EN JEU

La comparaison concerne l'effet du temps, les cinétiques d'extraction et les coefficients de diffusion des extraits.

II.1. Comparaison de l'influence du temps de traitement

Le temps de traitement est un paramètre très important. L'étude de l'influence de celui-ci sur le rendement en huile essentielle a montré qu'en 10 minutes d'entraînement à la vapeur d'eau plus de 80% de l'huile essentielle sont récupérés ; alors que pour l'hydrodistillation il faut au moins 30 minutes pour extraire 88% de l'huile. Quant à l'extraction par détente instantanée contrôlée, 9 minutes suffisent pour atteindre un taux d'extraction de 95%.

D'autre part, la teneur du 1,8-cinéole, constituant majoritaire de l'huile essentielle, est maximale après 5 minutes d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau, 10 minutes

d'extraction par hydrodistillation, et atteint un taux d'extraction de plus de 99% après 9 minutes de traitement par détente instantanée contrôlée.

Ces résultats montrent que l'entraînement à la vapeur d'eau et la détente instantanée contrôlée sont les procédés les mieux appropriés pour l'extraction de l'huile essentielle de romarin dans la mesure où ils permettent de récupérer le maximum d'huile avec un taux élevé en 1,8-cinéole en 10 minutes de traitement.

II.2. Comparaison des cinétiques d'extraction

La comparaison des différentes cinétiques d'extraction a montré que l'entraînement à la vapeur d'eau et l'extraction par solvants organiques volatils se faisaient en deux étapes, l'une à vitesse constante et l'autre à vitesse décroissante. Alors que l'hydrodistillation se fait en une seule période à vitesse décroissante.

La durée de la période à vitesse constante est de l'ordre de 5 minutes pour l'entraînement à la vapeur d'eau. Elle est caractérisée par des phénomènes d'évaporation de l'huile superficielle. Dans le cas de l'extraction par solvants, cette étape est plus longue puisqu'elle dure 15 minutes. La récupération de l'extrait se fait par un transfert liquide-liquide entre l'huile superficielle et le solvant.

L'étape à vitesse décroissante correspond probablement à la récupération de l'huile située dans des dépôts endogènes. Dans ce cas, se sont des phénomènes de diffusion qui sont mis en jeu. Les valeurs du coefficient de diffusion, déterminées à partir du modèle mathématique proposé pour décrire cette période, sont du même ordre de grandeur pour l'huile essentielle extraite par entraînement à la vapeur d'eau et par hydrodistillation. Par contre, celles relatives à la concrète sont plus faibles.

III. COMPARAISON DE L'IMPACT DES DIFFERENTS PROCEDES SUR LA STRUCTURE DE LA PLANTE

Les observations au microscope électronique à balayage de coupes réalisées sur des feuilles traitées par les quatre procédés d'extraction ont montré que la structure des feuilles ayant été soumises à l'entraînement à la vapeur d'eau, l'hydrodistillation et l'extraction par solvants volatils était plus poreuse sans être détruite. Les feuilles traitées par détente instantanée contrôlée étaient également plus expansées avec apparition de cavités, preuve d'une destruction partielle de la structure végétale.

**Conclusion
Générale**

CONCLUSION GENERALE

L'objectif visé par ce travail est d'étudier différents procédés d'extraction et leur application à la récupération des extraits de romarin. Aussi, nous avons abordé au cours de cette étude deux aspects : le premier, technologique, consacré à l'évaluation de l'influence de différents paramètres sur le rendement et la composition des extraits, alors que le second aspect a été dévolu à l'étude des phénomènes mis en jeu par ces procédés.

Dans un premier temps, les entités productrices d'huile essentielle ont été localisées. Ainsi, des observations au microscope photonique ont montré l'existence de glandes et de poils sécréteurs exogènes, essentiellement situés sur la face inférieure de la feuille. D'autre part, grâce à des observations au microscope électronique à balayage, nous avons pu mettre en évidence des sites intracellulaires.

La détermination par des méthodes chromatographiques (CPG et CG/SM) de la composition chimique des extraits (huile essentielle et concrète) a d'une part montré que ces derniers sont caractérisés par des taux élevés en 1,8-cinéole et en camphre. D'autre part, la composition de l'huile essentielle extraite par entraînement à la vapeur d'eau est la plus conforme à celle citée dans la littérature et celle reconnue par les normes commerciales.

L'aspect technologique de l'entraînement à la vapeur d'eau a été abordé à travers des essais réalisés à l'échelle semi-pilote. Les résultats obtenus grâce à l'étude paramétrique et l'étude par plan d'expériences ont permis d'atteindre les conditions optimales de fonctionnement de l'installation utilisée.

L'aspect intrinsèque de la matière végétale a fait l'objet de l'étude de l'influence sur le rendement et la composition de l'huile essentielle récupérée par entraînement à la vapeur d'eau de la période de cueillette et du stockage de la plante. Cette étude a mis en évidence des variations considérables du rendement et de la composition de l'huile. Aussi, et dans le cas d'une éventuelle valorisation de cette plante, ces paramètres doivent être pris en considération.

L'hydrodistillation est le second procédé étudié. Néanmoins, en raison d'une huile non conforme aux normes commerciales, l'étude n'a pas été développée.

La technologie de détente instantanée contrôlée, nouvellement développée ces dernières années dans les domaines du séchage des produits agro-alimentaires et de la conservation des produits altérables à haute température, a été appliquée pour la première fois à l'extraction des huiles essentielles. L'étude de l'influence sur le taux d'extraction de l'huile essentielle par détente instantanée contrôlée et de sa composition de plusieurs paramètres

opératoires et l'approche des conditions optimales d'extraction ont été réalisées grâce à une étude paramétrique et par plan d'expériences. Les résultats obtenus sont très encourageants quant à l'application de cette nouvelle technique à l'extraction des huiles essentielles et plus particulièrement dans le cas de plantes à sites endogènes.

Les travaux relatifs à la concrète de romarin étant très rares, nous avons entrepris son extraction en lit fixe avec circulation continue de solvant. Les essais effectués à l'échelle laboratoire, nous ont permis d'apporter des informations sur l'influence de certains paramètres opératoires.

L'aspect fondamental de ce travail a porté sur l'étude des cinétiques d'extraction de l'entraînement à la vapeur d'eau, de l'hydrodistillation et de l'extraction par solvants organiques volatils. Le traitement des différents résultats a permis de proposer un modèle mathématique décrivant les étapes de diffusion des trois procédés. Grâce à ce modèle, les coefficients de diffusion des extraits pour différentes conditions opératoires ont été déterminés.

A travers ce travail, nous avons essayé de lever le voile sur certains aspects liés aussi bien aux procédés d'extraction qu'à la matière végétale. Néanmoins, l'étude des procédés et leur application aux ressources végétales est un vaste domaine ouvrant de larges perspectives de recherches, dont l'un des objectifs est la valorisation économique de la flore d'Algérie.

Références
Bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] K. ALLAF, N. LOUKA, J. M. BOUVIER, F. PARENT, M. FORGET
« Définition d'un nouveau procédé de traitement thermo-mécanique par détente instantanée contrôlée TTMDIC », Brevet n° 92 04940 du 14 Avril 1992.
- [2] A. ALLOUACHE, H. E. SAYAH
Projet de Fin d'Etudes d'Ingénieur, Département de Génie Chimique, E.N.P, Alger, (1995).
- [3] R. AMARI-DERRICHE
Thèse de Doctorat d'Etat, Département de Génie Chimique, E.N.P, Alger, (1997).
- [4] O. M. ANGELIDIS
Rev. des oléagineux, 8, 9, Août/ Sept. (1968).
- [5] N. ARNOLD, G. VALENTINI, B. BELLOMARIA, H. LAOUER. H
J. Essent. Oil. Res., 9, 167-175, (1997).
- [6] ASSOCIATION FRANCAISE DE NORMALISATION
« Huiles Essentielles », 3^o ed., Paris, (1992).
- [7] ASSOCIATION FRANCAISE DE NORMALISATION
« Normes Françaises des Huiles Essentielles », Ed. de l'AFNOR, Paris, (1988).
- [8] ASSOCIATION FRANCAISE DE NORMALISATION
« Norme française. Huiles Essentielles. Huile essentielle de romarin (*Rosmarinus officinalis*L.) », NFT 75-214, Ed. de l'AFNOR, Paris, (1987).
- [9] ASSOCIATION FRANCAISE DE NORMALISATION
« Norme française. Huiles Essentielles. Huile essentielle de romarin (*Rosmarinus officinalis*L.) », NFT 75-214, Ed. de l'AFNOR, Paris, (1994).
- [10] A. BAERHEIN, J. KARLSEN
Praep. Pharm., 121, (9), 6-8, (1971).
- [11] S. BALANSARD
Thèse de Doctorat en Pharmacie, Université de Marseille, (1953).
- [12] R. BARRANCO & al.
8th Congr. Int. of Ess. Oils, 110, 364, (1980).

- [13] V. BASSANI, J. CASADE. BAIG
Int. J. Pharm., 63, 57-63, (1990).
- [14] J. A. BATTANDIER, L. TRABUT
« Flore de l'Algérie : Les dicotylédones », Ed. Adolphe & Jourdan, Alger, (1888 - 90).
- [15] A. BENAZIEZ, A. OUDHA
Projet de Fin d'Etudes d'Ingénieur, Institut de Chimie Industrielle, U.S.T.H.B, Alger, (1995).
- [16] NT. W. S. BENISTON
« Fleurs d'Algérie », Ed. Entreprise Nationale du Livre, Alger, (1984).
- [17] D. BENOIST, Y. TOURBIER, S. GERMAIN-TOURBIER
« Plans d'expériences : Construction et Analyse », Ed. Tech. & Doc., Lavoisier, Paris, (1994).
- [18] E. H. BENYOUSSEF.
Thèse de Magister, Département de Génie Chimique, E.N.P, Alger, (1990).
- [19] T. BERNARD
Thèse de Doctorat, INP Toulouse, (1988).
- [20] C. BICCHI
Flav. Fragr. J., 3, (4), 143, (1988).
- [21] BLIN
Parfumerie moderne, 10, 24, 44, (1917).
- [22] E. BOCCHIO
Parf. Cosm. Arôm., 63, 61, (1985).
- [23] M. H. BOELENS
Perf. Flav., 10, 22-37, (1985).
- [24] T. BOUKHALFA
Thèse de Magister, Institut de Chimie, U.S.T. H. B, Alger, (1991).
- [25] C. BOUTEKEDJIRET
Thèse de Magister, Département de Génie Chimique, E.N.P, Alger, (1990).
- [26] C. BOUTEKEDJIRET, N. E. H. BENHABILES, R. BELABBES
Rivista Ital. E.P.P.O.S. (Numéro Spécial), 280-283 (1995).
- [27] C. BOUTEKEDJIRET, F. BENTAHAR, R. BELABBES, J. M. BESSIERE
J. Essent. Oil. Res., 10, (6), 680-682, (Nov/Dec 1998).

- [28] C. BOUTEKEDJIRET, F. BENTAHAR, R. BELABBES
13th International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA' 98,
Prague, 23-28 Août 1998.
- [29] C. BOUTEKEDJIRET, E. H. BENSALAH, R. RAHIM
Premier Congrès Algérien de Génie des procédés, Alger, 24-26 Décembre 1996.
- [30] C. BOUTEKEDJIRET, F. BENTAHAR, R. BELABBES, J. M. BESSIERE
J. Essent. Oil. Res., 11, (2), 238-240, (Mar/Apr 1999).
- [31] C. BOUTEKEDJIRET, N. E. H. BENHABILES, R. BELABBES, J. M. BESSIERE
Rivista Ital. EPPOS., 22, 33-35, (1997).
- [32] G. E. P. BOX, J. S. HUNTER
« Multifactor experimental designs for exploring response surface. The annals of
mathematical statistics », n° 28, 195-214, (1957).
- [33] G. BRATS
Rev. Fr. Corps. Gras, 25, (1), 3-8, 1978.
- [34] C. H. BRIESKORN, M. BRINER, SCHLUMPRECHT
Arch. Pharm., 285, 290-296, (1953).
- [35] C. H. BRIESKORN, A. FUCHS
Chem. Ber., 95, 3034-3041, (1962).
- [36] C. H. BRIESKORN, A. FUCHS
J. Org. Chem., 29, 2293-2298, (1964).
- [37] C. H. BRIESKORN, H. J. DOMLING
Arch. Pharm., 300, 1042-1044, (1967).
- [38] C. H. BRIESKORN, H. J. DOMLING
Arch. Pharm., 302, 641-649, (1969).
- [39] C. H. BRIESKORN, L. KABELITZ
Phytochem., 10, 3194-3204, (1971).
- [40] J. BRUNETON
« Pharmacognosie. Phytochimie. Plantes médicinales », 2^{ème} édition, Tech. & Doc,
Lavoisier, Paris, (1993).
- [41] R. BUGAREL, M. HEMATI
« Notes de cours de transfert de matière », ENSIGC. Toulouse, (1988).
- [42] J. CABO-TORRES, R. MALDONADO
Boll. Chim. Farm., 111, 573-578, (1972).

- [43] J. CARDOSO DO VALE, A. PROENCA DA CUNHA, O. ROQUE
Bol. Fac. Farm. Coimbra, 4, 35-45, (1980).
- [44] A. CHAHBOUB
Thèse de Magister, Département de Génie Chimique, E.N.P, Alger, (1996).
- [45] S. CHARCHARI
Thèse de Doctorat d'Etat, Département de Génie Chimique, E.N.P, Alger, (1994).
- [46] J. CLEMENT
« La santé par les plantes (comment se soigner, comment se guérir) », Ed. Baudouin,
Paris, (1979).
- [47] C. COLIN
« Dictionnaire des herbes et des épices », Ed. Denoël, Paris, (1963).
- [48] J. CRANCK
« The mathematics of diffusion », Ed. Oxford and the Clarendon, (1956).
- [49] A. A. CRAVEIRO, F. J. A. MATOS, J. W. ALENCAR
Flav. Fragr. J., 4, (1), 43, (1989).
- [50] A. P. DA CUNHA, O. L. RODRIGUES
9th Int. Congr. of Ess. Oils, (1983).
- [51] A. P. DA CUNHA, O. R. ROQUE
Bol. Fac. Farm. Coimbra, 10 (1), 5-13, (1986).
- [52] E. DEBS-LOUKA
Thèse de Doctorat en cours, Université de La Rochelle, France.
- [53] Z. DEVETAK
Zbornik simpozija Hvar u Prirodnim Znanostima, 109, Zagreb, (1977).
- [54] Direction du Fond National Forestier (Ministère de l'Hydraulique et des Forêts, Alger)
« Plantes à intérêt cosmétiques et médicinales ».
- [55] A. DJERRARI
Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
Montpellier, (1986).
- [56] DRAGOCO REPORT
175, (1979).
- [57] J. P. DURVELLE
« Fabrication des essences et des parfums », Ed. Chimie des parfums, Paris, (1930).

- [58] L. FALCHI DELITALA, F. SOCCOLINI
Rivista Ital. EPPOS., 62, 195, (1980).
- [59] R. S. FARAG, H. SALEM, A. Z. M. A. BADEI, D. E. HASSANEIN
Fette Seifen Austrich., 60, 69-72, (1986).
- [60] L. FATTER
(1946), voir référence 1.
- [61] G. FLAMINI, P. L. CIONI
Rivista Ital. EPPOS., Ottavo, 21-24, (1992).
- [62] S. FEKHAR
Projet de Fin d'Etudes d'Ingénieur, Département de Génie Chimique, E.N.P, Alger,
(1995).
- [63] K. FORMACEK, K. H. KUBECZKA
« Analyses of Essential Oils by Chromatography and Spectrometry », J. Wiley &
Sons, New York, (1982).
- [64] G. FOURNIER, J. HABIB, A. REGUIGUI, F. SAFTA, S. GUETARI, R. CHEMLI
Plant. Médicin. Phytothér., 23, 180-185, (1983).
- [65] A. GALLAIS, H. BANNEROT
« Amélioration des espèces végétales cultivées », Ed. INRA, Paris, (1992).
- [66] H. GARCIA ARAEZ, H.
« Esenciales Naturales 255 », Aquilar SA de Ediciones, Madrid, (1953).
- [67] R. GAUTHIER, M. GOURAÏ, M.
Al-Biruniya 4, 2, 97-116, (1993).
- [68] E. GILDMEISTER, F. HOFFMAN
Die aetherischen Oele VII, 2, (1961).
- [69] J. GIL MONTERO
Ion 698, (1956).
- [70] L. GIRARD, L.
Ind. Parf., 2, 183, 217, 257, (1947).
- [71] J. GOUPY
« La méthode des plans d'expériences », Ed. Bordas, Paris, (1988).
- [72] R. GRANGER, J. PASSET, J.
C. R. Acad. Sc. Paris, 270, 209-212, (1970).

- [73] R. GRANGER, J. PASSET
Bull. Tech. Gattefosse SFP.A., 66, 6-25, (1971).
- [74] R. GRANGER, J. PASSET, G. ARBOUSSET
Parf. Cosmet. Sav., 3, 133, 307, France, (1973).
- [75] K. GRZUNOV
Arth. Farm., 27, 217, (1977).
- [76] K. GRZUNOV, Z. DEVETAK
Kem. Ind., 27, 409, (1978).
- [77] A. S. GUBB
« La flore algérienne naturelle et acquise », Ed. A. Jourdan, Alger ; (1913).
- [78] E. GUENTHER
« The Essential Oils III », 695, (1949).
- [79] E. GUENTHER
Soap. Sanit. Chemicals, 5, 35, (1951).
- [80] E. GUEORGUIEV
« Technologie des produits aromatiques naturels et synthétiques », Ed. de l'Institut Supérieur de l'Industrie, Plovdiv, (1980).
- [81] E. GUEORGUIEV
« Technologie de production des huiles essentielles », Ed. de l'Institut Supérieur de Technologie Alimentaire, 61-77, Plovdiv, (1988).
- [82] E. GUEORGUIEV
Thèse de Doctorat d'Etat, Institut Supérieur de Technologie Alimentaire, Plovdiv, (1989).
- [83] A. HABBA.
Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Compiègne, (1997).
- [84] V. E. HARTMANN, P. RACINE, J. GARNERO, YTOLLARD D'AUDIFFRET
Parf. Cosm. Arôm., 36, 33-40, (1980).
- [85] S. HASNI
Projet de Fin d'Etudes d'Ingénieur, Département de Génie Chimique, E.N.P, Alger, (1996).
- [86] C. HAUNOLD
Thèse de Doctorat, INP de Toulouse, (1991).

- [87] E. HETHELYI, P. KAPOSÍ, J. DOMONKO, Z. S. KERNOCZI
Acta. Pharm. Hung., 57, 159-169, (1987).
- [88] C. M. HOULIHAN, CHI-TONG-HO, S. S. CHANG
J. Amer. Oil. Chem. Soc., 62, (1), (1985).
- [89] C. M. HOULIHAN, CHI-TONG-HO, S. S. CHANG
J. Amer. Oil. Chem. Soc., 61, (6), (1984).
- [90] KARAWYA et all.
J. Pharm. Sci. (UAR), 3, (1), 181, (1962).
- [91] A. KOEDAM
Some aspects of essential oil preparation in Capillary Gas Chromatography in
Essential Oil Analysis, 332-341, P. SANDRA, C. BICHI, Heildberg, New York,
(1987).
- [92] D. LAFACE
Rivista Ital. EPPOS., 39, 23, (1957).
- [93] T. LALLEMENT-GUILBERT
Plant. Médicin. Phytother., 4 (2), 92-107, (1970).
- [94] D. LAMPARSKY, H. P. SCHENK
Proceeding of the 12th Ess. Oil Congr., KUBECZKA. K. H, Ed., Georg Thieme
Verlag, Stuttgart, (1982).
- [95] B. M. LAWRENCE
Perf. Flav., 2, (4), 34, Essential Oil, (1979-1980), 15, (1977).
- [96] B.M. LAWRENCE
« Essential Oil 246 », Allured Publishing, Wheaton U.S.A., (1970/1980).
- [97] P. L. LAYMAN
Chem. Eng. News, (1987).
- [98] L. LECLERC
« Traité des simples de Ibn-El-Beithar, Ed. Imp. Nat., Paris, (1877-1883).
- [99] N. LEMERY
« Cours de Chimie », 631, Paris, (1701).
- [100] S. LIKENS, G. NICKERSON
Proc. Amer. Soc. Brew. Chem., 5, (1964).

- [101] N. LOUKA
Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Compiègne, (1996).
- [102] Z. MAACHE-REZZOUG
Stage Post-Doctoral, LMTAI, Université de La Rochelle, (1997).
- [103] Z. MAACHE-REZZOUG, S-A. REZZOUG
Stage Post-Doctoral, LMTAI, Université de La Rochelle, (1996).
- [104] P. MAFART, E. BELIARD
« Génie Industriel Alimentaire », Tome II, Ed. Tech. & Doc., Lavoisier, Paris, (1992).
- [105] P. MAFART
« Génie Industriel Alimentaire », Tome I, Ed. Tech. & Doc., Lavoisier, Paris, (1991).
- [106] Y. MAHMOUDI
« Connaissance des plantes naturelles les plus utilisées en Algérie », Ed. Maison du livre ANES, Blida, (1994).
- [107] R. MAIRE, A. HUBER-MORATH
Bull. Soc. Hist. Nat. Afr. Nord, 31, 79, (1940).
- [108] R. MAIRE
Bull. Soc. Hist. Nat. Afr. Nord, 23, 163-222, (1932).
- [109] B. G. MAYER
IAA, 847-853, (1989).
- [110] L. MERAD
Projet de Fin d'Etudes d'Ingénieur, Département de Génie Chimique, E.N.P. Alger, (1989).
- [111] R. H. MEYER, A. I. KHURI, Jr. W. H. CARTER
« Response Surface Methodology. Technometrics », Vol. 31,(2), 137-157,(1989).
- [112] H. J. MONROE
Soap, 12, (6), 23, (1936).
- [113] P. MORIN, H. RICHARD
Elsevier Science Publishers B. V, 563-576 , Amsterdam, (1985).
- [114] P. MORIN, C. GUENTHER, L. PEOGNON, H. RICHARD
Bull. Soc. Chim. de France, 921-930, (1985).
- [115] N. NAKATANI, R. INATANIR
Agric. Biol. Chem., 48, (8), 2081-2085, (1984).

- [116] N. NENOV, F. PORTRSKA, A. ZOUZOULOVA, B. APOSTOLOVA
« Travaux scientifiques de l'IPCP de Huiles Essentielles », Vol. I, Partie I, 51-59, Plovdiv, (1985).
- [117] J. R. J. PARE, J. M. R. BELANGER, M. SIGOUIN. M
Actes des 8^{èmes} Journées Internationales Huiles Essentielles de Digne-les Bains, 99-109. (1989).
- [118] Perfumeria
Jabones de tocador y detergentes, 277 La Produccion Quimica Espanola. (1970).
- [119] F. PERINEAU, L. GANOU, G. LEVY, A. GASET
J. Chem. Tech. Biotechnol., sous presse.
- [120] E. PERROT
« La culture des plantes médicinales », Ed. J.B. Baillière & fils. Paris, (1947).
- [121] E. PERROT
« Plantes médicinales de France », Tome 1, Ed. Saint-Aubain d'Ecrosville, Paris, (1928).
- [122] E. PERROT
« Matières premières usuelles du règne végétale. Thérapeutique-Hygiène-Industrie », Tome II, Ed. Masson & Cie, 1943-1944.
- [123] W. A. POUCHER
Perfumes, Cosmetics & Soaps I, 360, Chapman and Hall Ltd., London, (1959).
- [124] H. POURRAT, J. LE MEN
Ann. Pharm. Franç., 2, 190-192, (1953).
- [125] P. QUEZEL, S. SANTA
« Nouvelles flores d'Algérie et des régions désertiques méridionales », Tome 2, Ed. CNRS. Paris, (1963).
- [126] K. E. RASMUSSEN, S. RASMUSSEN
Pharm. Weekblad, 107, 277-284, (1972).
- [127] K. E. RASMUSSEN, S. RASMUSSEN, A. BAERHEIM SVENDSEN
Sci. Pharmac., 40, 17, 29, 286, Wien, (1972).
- [127] E. REVERCHON, F. SENATORE
Flav. Frag. J., 7, 227-230, (1992).
- [128] S-A. REZZOUG
Stage Post-Doctoral, LMTAI, Université de La Rochelle, (1996).

- [129] S-A. REZZOUG, M. W. BAGHDADI
Stage Post-Doctoral, LMTAI, Université de La Rochelle, (1997).
- [130] S-A. REZZOUG, M. W. BAGHDADI, N. LOUKA, C. BOUTEKEDJIRET,
K. ALLAF
Flavour Fragr. J., 13, 251-258, (1998).
- [131] S-A. REZZOUG, C. BOUTEKEDJIRET, M. W. BAGHDADI, N. LOUKA,
K. ALLAF
13th International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA' 98,
Prague, 23-28 Août 1998.
- [132] H. Y. RHYU. H. Y
J. Food Sci., 44, 1373, (1979).
- [133] R. ROL, M. JACAMON
« Flore des arbres, arbustes et arbrisseaux : Régions méditerranéennes », Tome 3, Ed.
La maison rustique, Paris, (1968).
- [134] A. ROLET
« Les plantes à parfum et les plantes aromatiques », Ed. J.B. Baillière & fils, (1930).
- [135] J. L. ROSUA
Anales Jardin Botanico de Madrid, 37, (2), 587-595, (1981).
- [136] J. L. ROSUA, A. GARCIA-GRANADOS
Plant. Medicin. Phytother., 21, 138-143, (1987).
- [137] M. L. SCARPATI, O. ORIENTE
Ricerca. Sci., 28, 2329-2333, (1958).
- [138] H. SCHWARTZBERG, R. CHAO
Food. Technol., 2, 73-86, (1982).
- [139] G. SCHWENKER, W. KLOEHN
Arch. Pharm., 296, 845, (1963).
- [140] M. K. SCHWITZER
Paint Manuf., 19, 225-9, (1949).
- [141] R. SEMRAU
Inaug. Dissert., Mürsche, (1958).
- [142] J. SENDRA, O. SEIDL
Dissert. Pharm. Pharmacol., 21 (2), 185-191, (1969).

- [143] B. G. SKRUBIS
Flav.Indust., 3, 566-571, (1972).
- [144] M. SPIRO, S. S. CHEN
Flavour Fragr. J., 9, 187-200, (1994).
- [145] M. O. STEINMETZ, M. VIAL, Y. MILLET
Toxicol. Cliniq. experimentale, 7, 259- 271, (1987).
- [146] K. P. SVOBODA, S. G. DEANS
Flav. Frag. J., 7, 81-87, (1992).
- [147] A. A. SWIGAR, R. SILVERSTEIN
« Monoterpènes », Aldrich Chem. Cie, (1981).
- [148] T. TALOU, M. DELMAS, A. GASET
J. Agric. Food Chem., 35, 774, (1987).
- [149] The Repoter
Recent Developments in Separation Technologies, Vol. 17, (4), (1998).
- [150] L. TRABAUD
Ind. Parf., 3, 139, (1948).
- [151] A. O. TUCKER, M. J. MACIARELLO
Flav. Fragr. J., 1, 137-142, (1986).
- [152] J. M. VERGNAUD
« Liquide Transport Process in Polymeric Materials, Modeling and Industrial Applications », University of Saint-Etienne, Prentice Hall, New Jersey, (1991).
- [153] N. VERNAZZA
« Travaux de l'Institut de recherche des plantes médicinales », I, 3, (1951).
- [154] L. VEROTTA
Fitoterapia, 56 (1), 25-29, (1984).
- [155] L. VIGNE
« Manuel de statistiques. Application avec le logiciel Statgraphics », Rapport de DESS. Décision, Université de Technologie de Compiègne - Lyon II, (1993).
- [156] V. VIGON
Papier de la IV^{ème} Conférence Nationale, NTSCP, Pharmachim., 196-211, Varna, (1982).

Travaux Entrepris

Vertical line on the left side of the page.

TRAVAUX ENTREPRIS

PUBLICATIONS

- **C. BOUTEKEDJIRET**, N. E. H. BENHABILES, R. BELABBES, J.-M. BESSIERE
« Influence du mode d'extraction sur le rendement et la composition de l'huile essentielle de *Rosmarinus officinalis*.L». *Rivista Italiana EPPOS*, 22, 33-35, Agosto 1997.
- **C. BOUTEKEDJIRET**, F. BENTAHAR, R. BELABBES, J. M. BESSIERE
« The essential oil from *Rosmarinus officinalis* L. in Algeria ». *Journal of Essential oil Research*, 10, (6), 680-682, (Nov/Dec 1998).
- S-A. REZZOUG, , M. W. BAGHDADI, N. LOUKA, **C. BOUTEKEDJIRET**, K. ALLAF
« Study of a new extraction process : controlled instantaneous decompression. Application to the extraction of essential oil from rosemary leaves » *Flavour and Fragrance Journal*, 13, 251-258, (1998).
- **C. BOUTEKEDJIRET**, F. BENTAHAR, R. BELABBES, J. M. BESSIERE
« Study of *Rosmarinus officinalis* L. essential oil yield and composition as a function of the plant life cycle ». *Journal of Essential oil Research*, 11, (2), 238-240, (Mar/Apr 1999).

COMMUNICATIONS

- **C. BOUTEKEDJIRET**, N. E. H. BENHABILES, R. BELABBES
« Etude comparative de la composition de l'huile essentielle de *Rosmarinus officinalis* et *Rosmarinus tournefortii* d'Algérie ». 13^{èmes} Journées Internationales des Huiles Essentielles ; Digne-Les Bains ; France ; 1-3 Septembre 1994. Publié dans *Rivista Ital. E.P.P.O.S. (Numéro Spécial)*, 280-283 (1995).
- **C. BOUTEKEDJIRET**, E. H. BENSALAH, R. RAHIM
« Approche des conditions optimales de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle de *Rosmarinus officinalis* L. à l'échelle semi-pilote ». Premier Congrès Algérien de Génie des procédés, Alger, 24-26 Décembre 1996.
- **C. BOUTEKEDJIRET**, F. BENTAHAR, R. BELABBES
« Study of the yield evolution and rosemary essential oil composition during the steam distillation ».

13th International Congress of Chemical and Process Engineering ; CHISA' 98 ; Prague 23-28 Août 1998.

- S-A. REZZOUG, C. BOUTEKEDJIRET, M. W. BAGHDADI, N. LOUKA, K. ALLAF
« Effect of processing parameters on extraction of essential oil from rosemary leaves by a new extraction process : the instantaneous controlled decompression ».
13th International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA' 98, Prague 23-28 Août 1998.

- S-A. REZZOUG, C. BOUTEKEDJIRET, K. ALLAF
«A response surface methodology approach to optimize the operating conditions of rosemary essential oil extraction by instantaneous controlled pressure drop process ».
2^{ème} Congrès Européen de Génie des Procédés, Montpellier 05 - 07 Octobre 1999.